



**Prioritätsbescheinigung über die Einreichung
einer Patentanmeldung**

Aktenzeichen: 102 30 980.9
Anmeldetag: 10. Juli 2002
Anmelder/Inhaber: Agfa-Gevaert Aktiengesellschaft,
Leverkusen/DE
Bezeichnung: Farbfotografisches Silberhalogenidmaterial
IPC: G 03 C 7/32

**Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ur-
sprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.**

München, den 13. März 2003
Deutsches Patent- und Markenamt
Der Präsident
Im Auftrag

A handwritten signature in black ink, appearing to be 'Joost', is written over the printed name.

Joost

Farbfotografisches Silberhalogenidmaterial

Die Erfindung betrifft ein farbfotografisches Silberhalogenidmaterial mit einem neuartigen Blaugrünkuppler und einer chloridreichen Silberhalogenidemulsion, das sich insbesondere als Kopiermaterial eignet.

Farbfotografische Kopiermaterialien sind insbesondere Materialien für Aufsichtsbilder oder Displays, die in aller Regel ein positives Bild aufweisen. Sie sind somit kein Aufnahmematerial wie farbfotografische Filme.

Farbfotografische Kopiermaterialien enthalten üblicherweise wenigstens eine rot-empfindliche, wenigstens einen Blaugrünkuppler enthaltende Silberhalogenidemulsionsschicht, wenigstens eine grünempfindliche, wenigstens einen Purpurkuppler enthaltende Silberhalogenidemulsionsschicht und wenigstens eine blauempfindliche, wenigstens einen Gelbkuppler enthaltende Silberhalogenidemulsionsschicht.

Farbfotografische Kopiermaterialien, wie z. B. Farb-Fotopapier wird in wenigen Produktionsstätten hergestellt, von dort in alle Welt versandt und schließlich durch Belichtung und Verarbeitung zu farbfotografischen Abzügen (Prints) verarbeitet. Zwischen Herstellung und Verarbeitung wird das Material unterschiedliche lange und bei den unterschiedlichsten Bedingungen gelagert. Vom Hersteller vorgeschriebene Kühlagerung und Kühltransporte verursachen nicht nur hohe Kosten, sondern werden auch häufig nicht eingehalten. Dies wirkt sich mindernd auf die Qualität der Farbabzüge aus und führt zu Reklamationen.

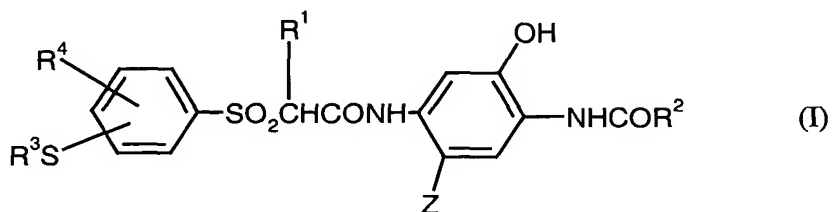
Es besteht daher das Bedürfnis, farbfotografische Materialien, insbesondere farbfotografisches Papier herzustellen, das der Kühlagerung nicht bedarf und auch über einen längeren Zeitraum bei 20 bis 50°C gelagert keine sensitometrischen Veränderungen insbesondere in den rotempfindlichen Schichten zeigt.

Aus DE 19 634 385 ist bekannt, daß durch Kombination eines bestimmten Pentamethincyanin-Rotsensibilisators mit wenigstens zwei bestimmten Stabilisatoren die Lagerstabilität, insbesondere die Gradationsstabilität von unverarbeitetem Farbkopier-Material, verbessert werden kann. Diese Maßnahme führt jedoch zu einer unbefriedigenden Latentbildstabilität

Bei Kopiermaterialien nach dem Stand der Technik ist jedoch die Latentbildstabilität noch unbefriedigend.

Aufgabe der Erfindung war, den vorstehend bezeichneten Nachteil zu überwinden und so Materialien zu ermöglichen, die bei sehr guter Lagerstabilität auch eine sehr gute Latentbildstabilität aufweisen. Überraschenderweise gelingt dies mit dem nachstehend definierten Blaugrünkuppler, chloridreichen Silberhalogenidemulsionen und bestimmten Stabilisatoren.

Gegenstand der Erfindung ist somit ein farbfotografisches Silberhalogenidmaterial mit einem Träger, wenigstens einer rotempfindlichen, wenigstens einen Blaugrünkuppler enthaltenden, wenigstens einer grünempfindlichen, wenigstens einen Purpurkuppler enthaltenden und wenigstens einer blauempfindlichen, wenigstens einen Gelbkuppler enthaltenden Silberhalogenidemulsionsschicht, dadurch gekennzeichnet, dass die Silberhalogenidkristalle der rotempfindlichen Schicht einen Chloridanteil von wenigstens 95 mol-% aufweisen, der Blaugrünkuppler der Formel



entspricht, worin

R¹ ein Wasserstoffatom oder eine Alkylgruppe,

R² eine Alkyl-, Aryl- oder Hetarylgruppe,

5

R³ eine Alkyl- oder Arylgruppe,

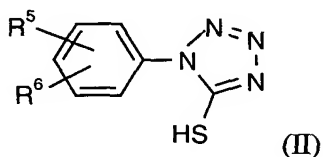
R⁴ eine Alkyl-, Alkenyl-, Alkoxy-, Aryloxy-, Acyloxy-, Acylamino-, Sulfonyloxy-, Sulfamoylamino-, Sulfonamido-, Ureido-, Hydroxycarbonyl-, Hydroxycarbonylamino-, Carbamoyl-, Alkylthio-, Arylthio-, Alkylamino- oder Arylamino-Gruppe oder ein Wasserstoffatom und

10

Z ein Wasserstoffatom oder eine unter den Bedingungen der chromogenen Entwicklung abspaltbare Gruppe bedeuten und

15

die rotempfindliche Schicht wenigstens eine Verbindung der Formel



20 enthält, worin

R⁵ H, CH₃ oder OCH₃,

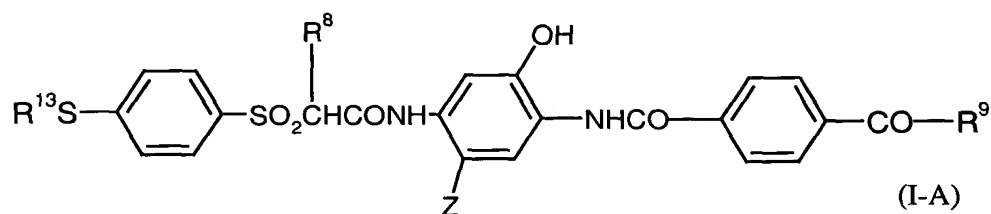
R⁶ H, OH, CH₃, OCH₃, NHCO-R⁷, COOR⁷, SO₂NH₂, NHCONH₂ oder NHCONH-CH₃ und

25

R^7 C_1 - C_4 -Alkyl bedeuten.

Die Verbindung (II) wird bevorzugt in einer Menge von 50 bis 5000 mg pro kg Ag und
 5 besonders bevorzugt in einer Menge von 200 bis 2000 mg pro kg Ag der
 rottempfindlichen Schicht zugesetzt.

Besonders bevorzugt entspricht der Blaugrünkuppler der Formel



entspricht, worin

15 R^8 ein Wasserstoffatom oder eine Alkylgruppe,

R^9 OR^{10} oder $NR^{11}R^{12}$,

R^{10} eine unsubstituierte oder substituierte Alkylgruppe mit 1 bis 6 C-Atomen,

20 R^{11} eine unsubstituierte oder substituierte Alkylgruppe mit 1 bis 6 C-Atomen,

R^{12} ein Wasserstoffatom oder eine unsubstituierte oder substituierte Alkylgruppe
 mit 1 bis 6 C-Atomen,

25 R^{13} eine unsubstituierte oder substituierte Alkylgruppe und

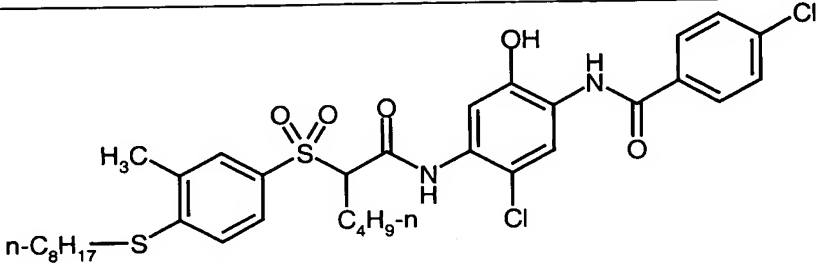
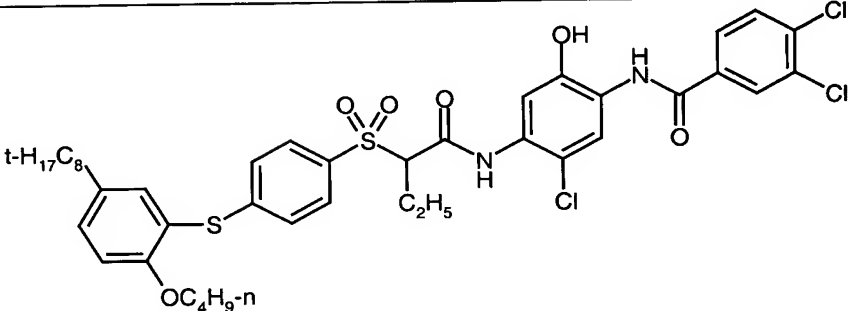
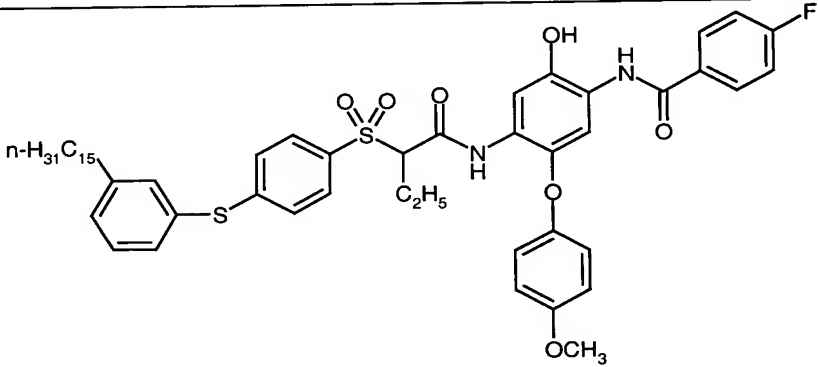
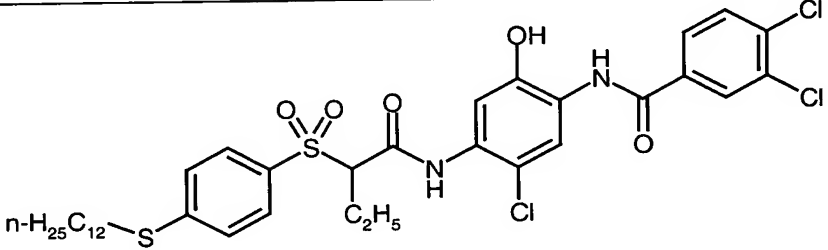
Z ein Wasserstoffatom oder eine unter den Bedingungen der chromogenen Entwicklung abspaltbare Gruppe bedeuten,

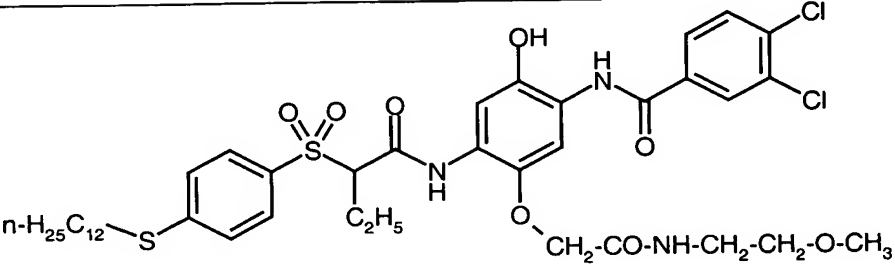
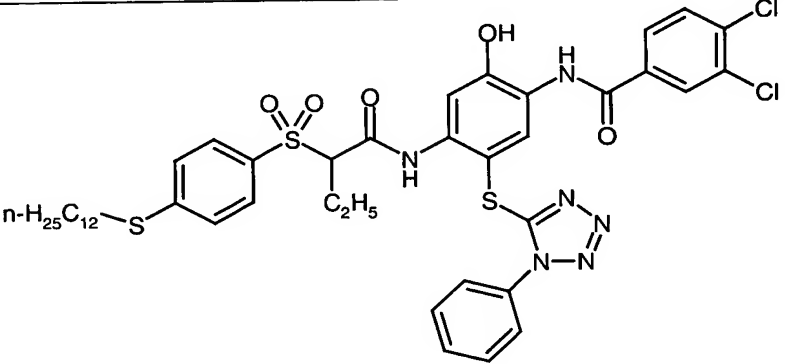
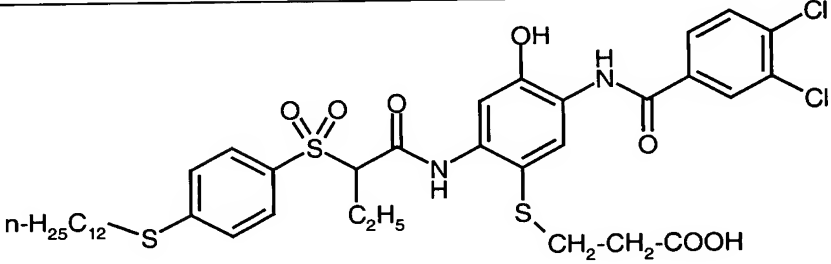
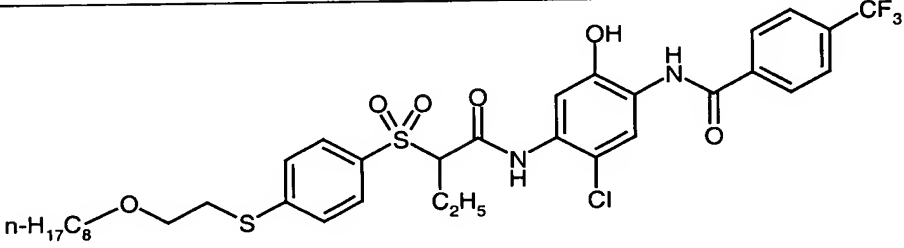
5 wobei die Gesamtzahl der C-Atome der Alkylgruppen R^{10} bis R^{13} in einem Kupplermolekül 8 bis 18 beträgt.

Geeignete Blaugrünkuppler sind:

I-1	
I-2	

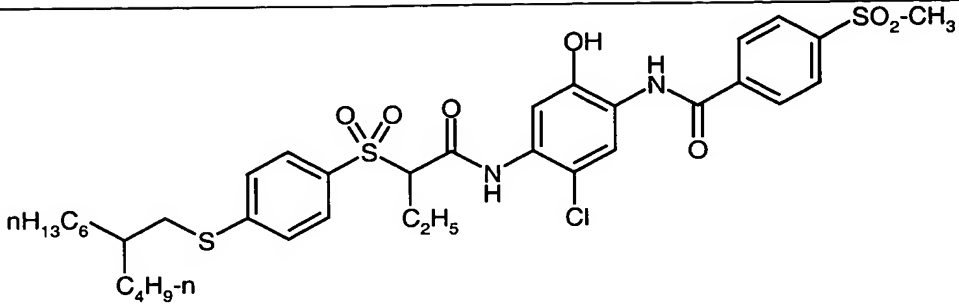
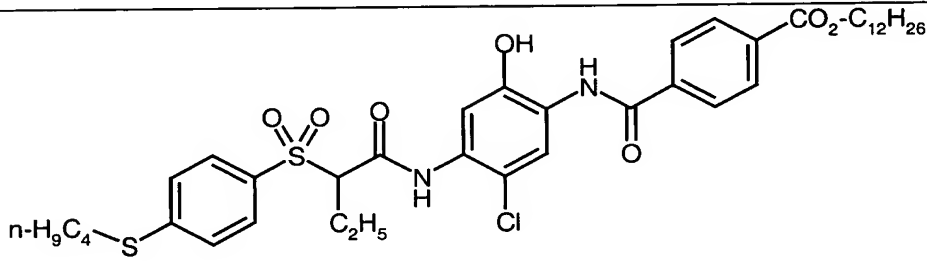
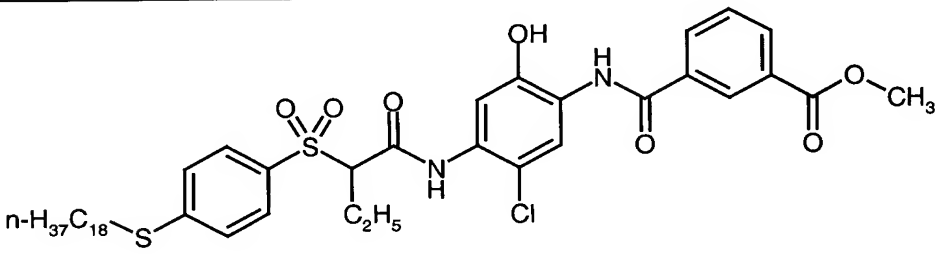
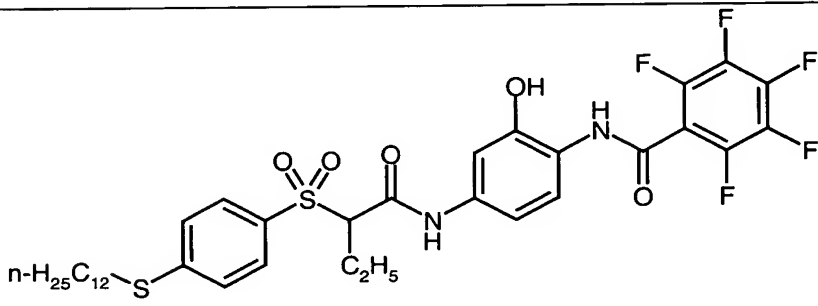
I-3	 <chem>CCCCCCCCCCCCCCCCSC1=CC=C(C=C1)S(=O)(=O)C(C)C(=O)NC2=CC(=C(C=C2)O)C(Cl)=C2C(=O)NC3=CC=C(C=C3)C(=O)OCCCC</chem>
I-4	 <chem>CCCCCCCCCCCCCCCCOCCSC1=CC=C(C=C1)S(=O)(=O)C(C)C(=O)NC2=CC(=C(C=C2)O)C(Cl)=C2C(=O)NC3=CC(=C(C=C3)Cl)C(Cl)=C3</chem>
I-5	 <chem>CCCCCCCCCCCCCCCCSC1=CC=C(C=C1)S(=O)(=O)C(C)C(=O)NC2=CC(=C(C=C2)O)C(Cl)=C2C(=O)NC3=CC=C(S3)Cl</chem>
I-6	 <chem>CCCCCCCCCCCCCCCCSC1=CC=C(C=C1)S(=O)(=O)C(C)C(=O)NC2=CC(=C(C=C2)O)C(Cl)=C2C(=O)NC3=C(C)S(=CN3)C</chem>

I-7	
I-8	
I-9	
I-10	

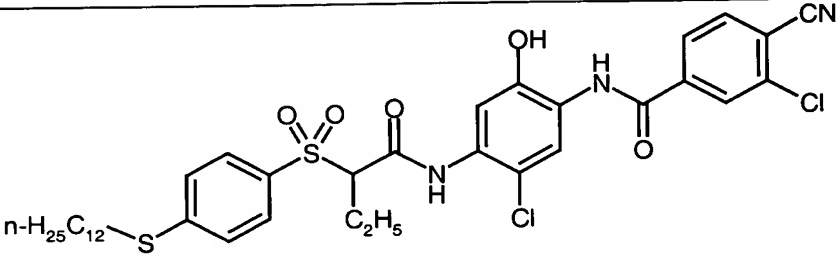
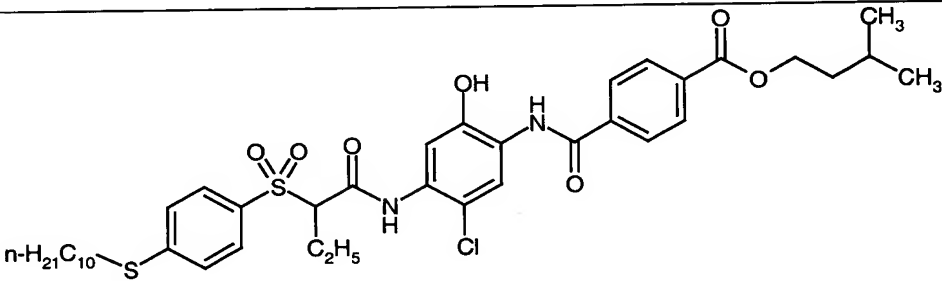
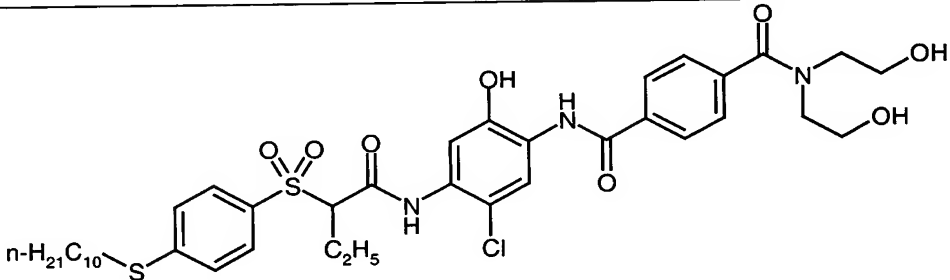
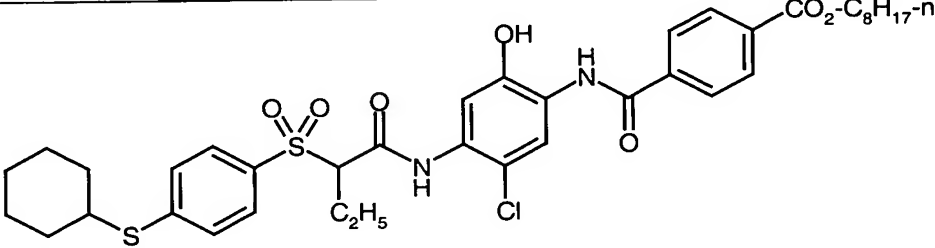
I-11	 <p>Chemical structure of compound I-11: A central benzene ring substituted with a hydroxyl group (OH) at position 1, a 2,4-dichlorobenzoylamino group (NH-CO-C₆H₃Cl₂) at position 2, a 2-ethoxy-2-oxoethyl sulfonate group (O-CH₂-CO-NH-C₂H₅-SO₂-C₆H₄-S-n-H₂₅C₁₂) at position 3, and a 2-methoxy-2-oxoethyl group (O-CH₂-CO-NH-CH₂-CH₂-O-CH₃) at position 4.</p>
I-12	 <p>Chemical structure of compound I-12: A central benzene ring substituted with a hydroxyl group (OH) at position 1, a 2,4-dichlorobenzoylamino group (NH-CO-C₆H₃Cl₂) at position 2, a 2-ethoxy-2-oxoethyl sulfonate group (O-CH₂-CO-NH-C₂H₅-SO₂-C₆H₄-S-n-H₂₅C₁₂) at position 3, and a 1-phenyl-1H-tetrazol-5-ylthio group (S-C₅H₄N₃) at position 4.</p>
I-13	 <p>Chemical structure of compound I-13: A central benzene ring substituted with a hydroxyl group (OH) at position 1, a 2,4-dichlorobenzoylamino group (NH-CO-C₆H₃Cl₂) at position 2, a 2-ethoxy-2-oxoethyl sulfonate group (O-CH₂-CO-NH-C₂H₅-SO₂-C₆H₄-S-n-H₂₅C₁₂) at position 3, and a 2-mercaptoethyl group (S-CH₂-CH₂-COOH) at position 4.</p>
I-14	 <p>Chemical structure of compound I-14: A central benzene ring substituted with a hydroxyl group (OH) at position 1, a 4-(trifluoromethyl)benzoylamino group (NH-CO-C₆H₄CF₃) at position 2, a 2-chloro-2-oxoethyl sulfonate group (O-CH₂-CO-NH-C₂H₅-SO₂-C₆H₄-S-n-H₁₇C₈) at position 3, and a 2-methoxy-2-oxoethyl group (O-CH₂-CO-NH-CH₂-CH₂-O-CH₃) at position 4.</p>

1

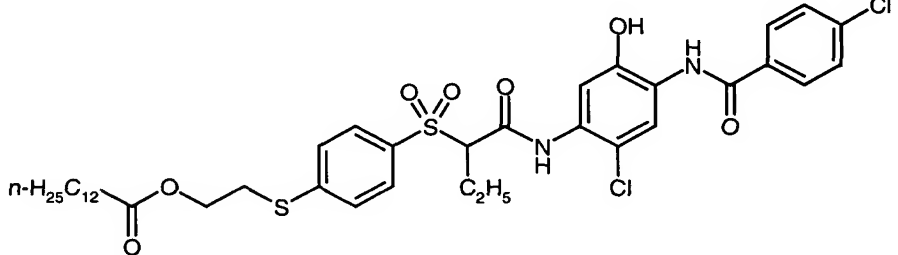
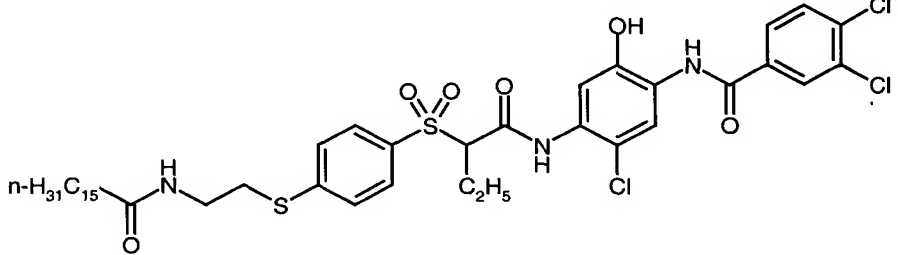
I-19	 <chem>CCCCCCCCSC1=CC=C(C=C1)S(=O)(=O)C(C)C(=O)Nc2ccc(O)c(NC(=O)c3ccc(cc3)C(=O)OCC)c2</chem>
I-20	 <chem>CCCCSC1=CC=C(C=C1)S(=O)(=O)C(C12CCCCCCCCCCCCCCCCCCC)C(=O)Nc2ccc(O)c(NC(=O)c3ccc(cc3)C(=O)N(CCCC)CCCC)c2</chem>
I-21	 <chem>CCCCSC1=CC=C(C=C1)S(=O)(=O)C(CC)C(=O)Nc2ccc(O)c(NC(=O)c3ccc(cc3)C(=O)NCCOCC)c2</chem>
I-22	 <chem>CCCCSC1=CC=C(C=C1)S(=O)(=O)C(CC)C(=O)Nc2ccc(O)c(NC(=O)c3cc(C)snc3C(=O)NCCCCCCCCCCCCCCC)c2</chem>

I-23	 <chem>CCCCCCCC(C)CCSC1=CC=C(C=C1)S(=O)(=O)C(C)C(=O)NC2=CC(=C(C=C2)O)C(Cl)=C2NC(=O)C3=CC=C(C=C3)S(=O)(=O)C</chem>
I-24	 <chem>CCCCCCCCCCCOC(=O)C1=CC=C(C=C1)NC(=O)C2=CC(=C(C=C2)O)C(Cl)=C2NC(=O)C3=CC=C(C=C3)S(=O)(=O)C(C)C(=O)NC4=CC=C(C=C4)SC5=CC=C(C=C5)CCCCCCC</chem>
I-25	 <chem>COC(=O)C1=CC=C(C=C1)NC(=O)C2=CC(=C(C=C2)O)C(Cl)=C2NC(=O)C3=CC=C(C=C3)S(=O)(=O)C(C)C(=O)NC4=CC=C(C=C4)SC5=CC=C(C=C5)CCCCCCCCCCCCCCCC</chem>
I-26	 <chem>CCCCCCCCCCCCSC1=CC=C(C=C1)S(=O)(=O)C(C)C(=O)NC2=CC(=C(C=C2)O)C(Cl)=C2NC(=O)C3=C(F)C(F)=C(F)C(F)=C3</chem>

I-27	 <chem>CCCCCCCCCCCCSC1=CC=C(C=C1)S(=O)(=O)C(C)C(=O)Nc2cc(O)c(NC(=O)c3ccc(NC(=O)O)cc3)cc2Cl</chem>
I-28	 <chem>CCCCCCCCSC1=CC=C(C=C1)S(=O)(=O)C(C)C(=O)Nc2cc(O)c(NC(=O)c3ccc(NC(=O)CCCC)cc3)cc2Cl</chem>
I-29	 <chem>CC(C)CS1=CC=C(C=C1)S(=O)(=O)C(C)C(=O)Nc2cc(O)c(NC(=O)c3ccc(S(=O)(=O)CCCCCCCCCCCCCCC)cc3)cc2Cl</chem>
I-30	 <chem>c1ccccc1SC2=CC=C(C=C2)S(=O)(=O)C(C)C(=O)Nc3cc(O)c(NC(=O)c4ccc(NS(=O)(=O)CCCCCCCCCCCCCCC)cc4)cc3Cl</chem>

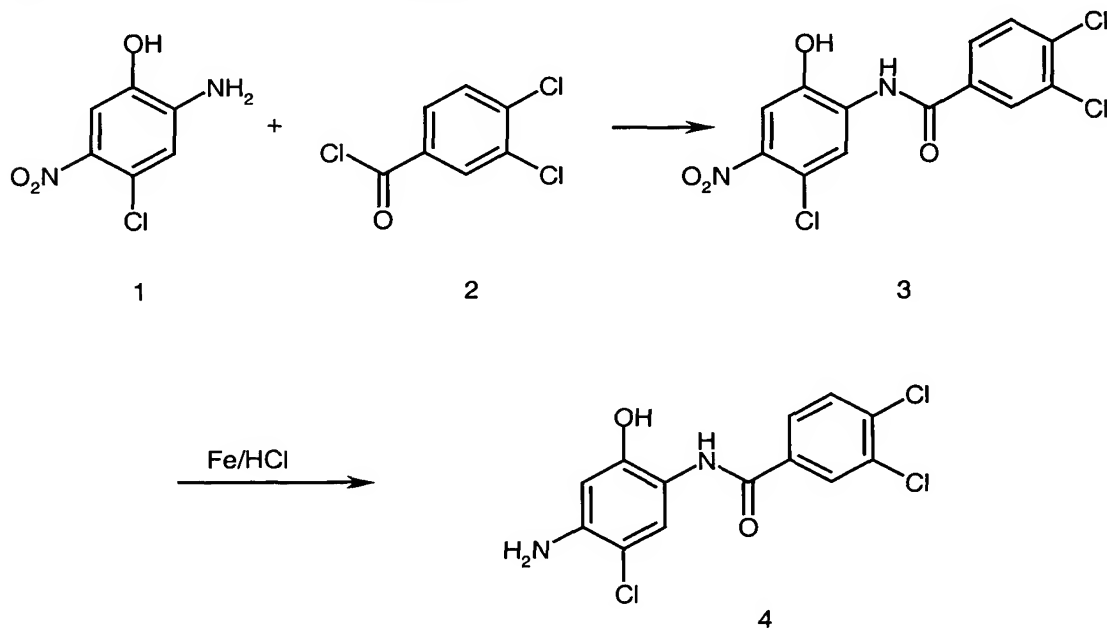
I-31	 <p>Chemical structure of compound I-31: $n\text{-H}_{25}\text{C}_{12}\text{-S-C}_6\text{H}_4\text{-SO}_2\text{-CH(C}_2\text{H}_5\text{)-C(=O)-NH-C}_6\text{H}_3(\text{OH})(\text{Cl})\text{-NH-C(=O)-C}_6\text{H}_3(\text{CN})(\text{Cl})$</p>
I-32	 <p>Chemical structure of compound I-32: $n\text{-H}_{21}\text{C}_{10}\text{-S-C}_6\text{H}_4\text{-SO}_2\text{-CH(C}_2\text{H}_5\text{)-C(=O)-NH-C}_6\text{H}_3(\text{OH})(\text{Cl})\text{-NH-C(=O)-C}_6\text{H}_4\text{-COO-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH(CH}_3\text{)}_2$</p>
I-33	 <p>Chemical structure of compound I-33: $n\text{-H}_{21}\text{C}_{10}\text{-S-C}_6\text{H}_4\text{-SO}_2\text{-CH(C}_2\text{H}_5\text{)-C(=O)-NH-C}_6\text{H}_3(\text{OH})(\text{Cl})\text{-NH-C(=O)-C}_6\text{H}_4\text{-COO-N(CH}_2\text{CH}_2\text{OH)}_2$</p>
I-34	 <p>Chemical structure of compound I-34: $\text{Cyclohexyl-S-C}_6\text{H}_4\text{-SO}_2\text{-CH(C}_2\text{H}_5\text{)-C(=O)-NH-C}_6\text{H}_3(\text{OH})(\text{Cl})\text{-NH-C(=O)-C}_6\text{H}_4\text{-COO-C}_8\text{H}_{17-n}$</p>

I-35	 <chem>CCCCC(=O)Nc1cc(O)cc(NC(=O)c2ccc(COC(=O)CCCCCCCCCCC)cc2)cc1C(=O)CSC3=CC=CC=C3S(=O)(=O)c4ccc(C)cc4</chem>
I-36	 <chem>CCCCC(=O)Nc1cc(O)cc(NC(=O)c2ccc(COC(=O)CCCCC)cc2)cc1C(=O)CSC3=CC=CC=C3SCCOC</chem>
I-37	 <chem>CCCCC(=O)Nc1cc(O)cc(NC(=O)c2cc(Cl)cc(Cl)c2)cc1C(=O)CSC3=CC=CC=C3SCCOC(=O)OCCCCCCCCCCCCCCCC</chem>
I-38	 <chem>CCCCC(=O)Nc1cc(O)cc(NC(=O)c2ccc(Cl)cc2)cc1C(=O)CSC3=CC=CC=C3SCCNC(=O)OCCCCCCCCCCCCCCC</chem>

I-39	
I-40	

Synthese des Kupplers I-10

Synthese der phenolischen Kupplerzwischenstufe



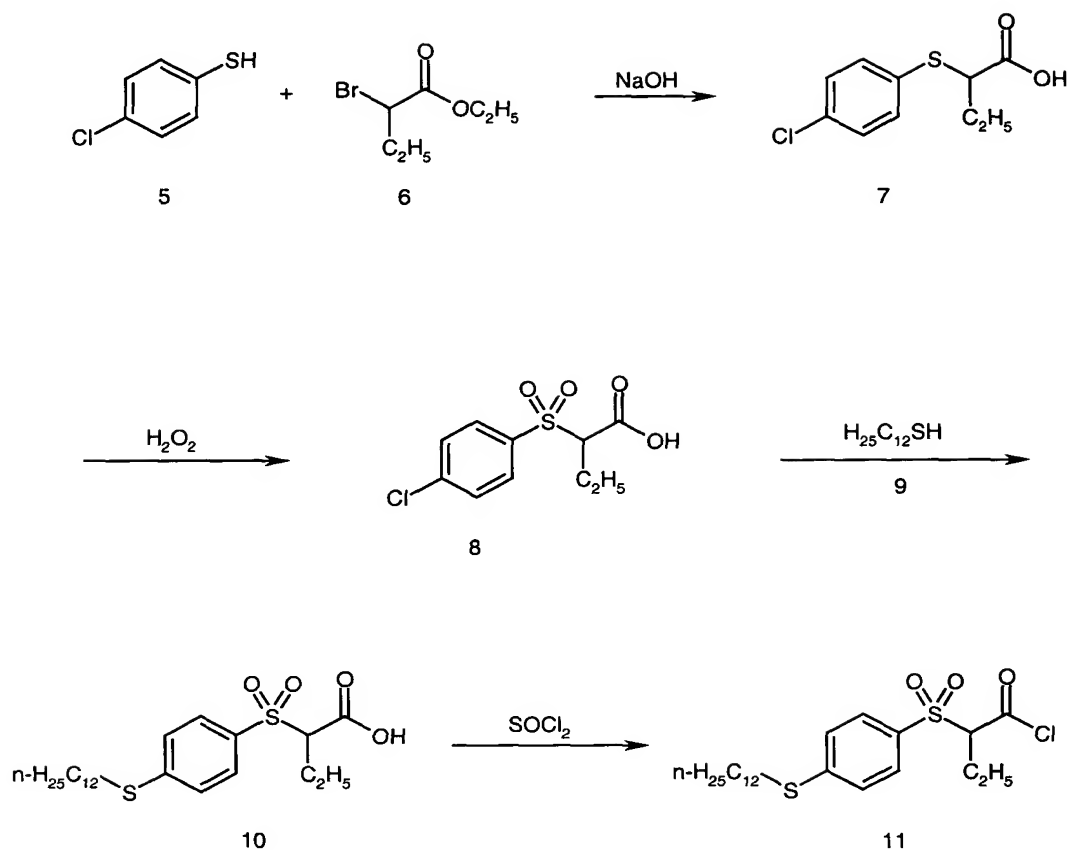
Zu 165 g (0,87 mol) 2- Amino-4-chlor-5-nitrophenol 1 in 500 ml N-Methylpyrrolidon wird unter Rühren eine Lösung von 185 g (0,87 mol) 3,4-Dichlorbenzoylchlorid 2 in 50 ml N-Methylpyrrolidon zugetropft. 1 Stunde bei Raumtemperatur, dann 2 Stunden bei 60 - 65°C nachrühren. Nach dem Abkühlen langsam mit 500 ml Wasser versetzen und absaugen. Zweimal mit Wasser, dann zweimal mit Methanol verrühren und absaugen.

Ausbeute 310 g (98 %) 3

Eine Mischung von 310 g (0,86 mol) 3, 171 g Eisenpulver, 2,2 l Ethanol und 700 ml N-Methylpyrrolidon wird unter Rühren auf 65°C erhitzt. Das Heizbad wird entfernt und innerhalb von 2 Stunden werden 750 ml konz. Salzsäure zugetropft. Anschließend wird 1 Stunde am Rückfluss erhitzt. Nach dem Erkalten wird 1 l Wasser zuge-
setzt und abgesaugt, mit 2 N Salzsäure, dann mit Wasser gewaschen, bis das Ablauf-
wasser farblos ist. Den Rückstand mit 1,5 l Wasser verrührt, durch Zugabe von Natri-
umacetat neutralisiert und abgesaugt. Noch zweimal mit 1,5 l Methanol verrühren
und absaugen.

Ausbeute 270 g (95%) 4

Synthese des Ballastrestes



5 Zu einer Mischung von 520 g (3,6 mol) 4-Chlorthiophenol **5** und 652 g (3,6 mol) 2-Brombuttersäureethylester **6** in 1 l Ethanol werden unter Rühren innerhalb 1 Stunde 320 g (3,6 mol) Natronlauge 45%ig zugetropft. Die Reaktion ist stark exotherm, die Temperatur wird durch Kühlen bei 75 - 80°C gehalten, anschließend wird 1 Stunde unter Rückfluss erhitzt. Weitere 400 g (4,5 mol) Natronlauge werden langsam zugetropft (schwach exotherm). Nach weiteren 2 Stunden Rückfluss wird abgekühlt und 1

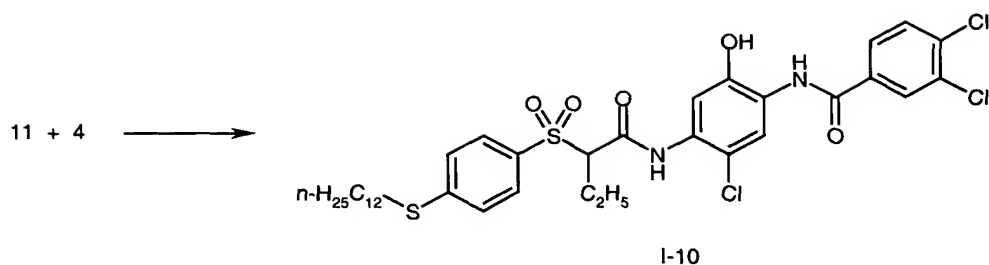
10 1 l Wasser zugesetzt. Anschließend wird zweimal mit 250 ml Toluol extrahiert, die vereinigten organischen Phasen werden getrocknet und am Rotationsverdampfer eingengt. Das viskose Öl **7** (830 g, enthält noch Toluol) wird ohne Reinigung weiter umgesetzt.

Zu einer Lösung von 830 g (3,6 mol) der Verbindung 7 und 10 ml Natriumwolframat-Lsg (20%ig) in Eisessig werden 760 ml Wasserstoffperoxid (35%ig) zugetropft: die ersten 300 ml zunächst unter Kühlung bei 35 - 40°C, nach Entfernung der Kühlung, die restlichen 360 ml bei 90 - 95°C. Nach Beendigung der Zugabe wird
5 1 Stunde bei dieser Temperatur nachgerührt. Überschüssiges Peroxid wird durch Zugabe von Natriumsulfit vernichtet. Das Reaktionsgemisch wird mit 2 l Essigester und 2 l Wasser versetzt, die organische Phase wird abgetrennt und die wässrige Phase zweimal mit je 700 ml Essigester extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden zweimal mit je 700 ml Wasser gewaschen, getrocknet und im Vakuum
10 eingeeengt. Der Rückstand wird in 300 ml Essigester heiß gelöst, abgekühlt und bei beginnender Kristallisation mit 1 l Hexan versetzt. Anschließend wird kalt abgesaugt und mit etwas Hexan nachgewaschen. Es werden 835 g (88%) der Verbindung 8 erhalten.

15 131 g (0,5 mol) 8 und 111 g (0,55 mol) Dodecylmercaptan 9 werden in 300 ml 2-Propanol unter Rühren mit 90 g (1 mol) Natronlauge (45%ig) versetzt. Nach Zugabe von 2,5 g Tetrabutylammoniumbromid und 2,5 g Kaliumjodid wird 11 Stunden unter Rückfluss erhitzt. Nach dem Erkalten werden 350 ml Wasser zugesetzt, mit ca. 60 ml konz. Salzsäure wird auf pH 1 - 2 gestellt. Anschließend wird zweimal mit 100 ml
20 Essigester extrahiert, die vereinigten organischen Phasen werden dreimal mit jeweils 150 ml Wasser gewaschen, getrocknet und eingeeengt. Der Rückstand wird mit 500 ml Hexan verrührt und bei 0 - 5°C abgesaugt. Nach Umkristallisation aus 500 ml Hexan / Essigester (10 : 1) erhält man 177 g 10 (82%, Fp.: 82°C).

25 128 g (0,3 mol) 10 und 1 ml Dimethylformamid werden in 300 ml Toluol auf 65°C erhitzt. Bei dieser Temperatur werden 75 ml (1 mol) Thionylchlorid innerhalb 1 Stunde zugetropft. Nach weiteren 5 Stunden wird im Vakuum eingeeengt. Das hochviskose Öl (11, 134 g) wird ohne weitere Reinigung eingesetzt.

Synthese des Kupplers I-10



5

Zu 66 g (0,2 mol) **4** in 200 ml N-Methylpyrrolidon werden 100 g Rohprodukt **11** (ca. 0,2 mol) in 100 ml N-Methylpyrrolidon bei 5 - 10°C zugetropft. Zunächst wird 2 Stunden bei Raumtemperatur, anschließend 2 Stunden bei 60°C gerührt. Das Reaktionsgemisch wird heiß filtriert, das Filtrat mit 500 ml Acetonitril versetzt, auf 0°C gekühlt, abgesaugt und mit 50 ml Acetonitril nachgewaschen. Das Produkt wird mit 500 ml Methanol und 1 l Wasser versetzt, verrührt, abgesaugt, anschließend mit 300 ml Wasser nachgewaschen und getrocknet.

Ausbeute: 120 g (81%) **I-10**

15

Die rotempfindliche Schicht kann Silberchlorid-, Silberchloridbromid, Silberchloridiodid oder Silberchloridbromidiodid-Kristalle enthalten. Besonders bevorzugt handelt es sich um Silberchloridbromid-Emulsionen mit einem Chloridgehalt von wenigstens 95 mol-% und besonders bevorzugt von wenigstens 97 mol-%.

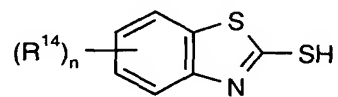
20

Bevorzugte Verbindungen der Formel (II) sind im Folgenden aufgeführt:

	R^5	R^6
II-1	H	H

	R^5	R^6
II-2	H	o-OCH ₃
II-3	H	m-OCH ₃
II-4	H	p-OCH ₃
II-5	H	o-OH
II-6	H	m-OH
II-7	H	p-OH
II-8	H	m-NHCOCH ₃
II-9	H	p-COOC ₂ H ₅
II-10	H	p-COOH
II-11	H	m-NHCONH ₂
II-12	H	p-SO ₂ NH ₂
II-13	o-OCH ₃	p-OCH ₃
II-14	H	m-NHCONHCH ₃

In einer bevorzugten Ausführungsform enthält die rotempfindliche Schicht zusätzlich wenigstens eine Verbindung der Formel



(III),

worin

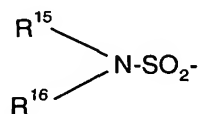
R^{14} einen Substituenten und

5 n eine Zahl 1, 2 oder 3 bedeuten.

Bevorzugt ist die Verbindung der Formel (III) in der rotempfindlichen Schicht in einer Menge von 100 bis 5000 mg pro kg Ag und insbesondere in einer Menge von 500 bis 3000 mg pro kg Ag enthalten.

10

Als Stabilisatoren der Formel (III) sind insbesondere solche geeignet, in denen R^{14} die Bedeutung



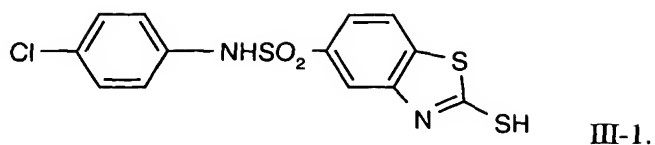
hat und

15

R^{15} und R^{16} unabhängig voneinander H, Cl, C_1 - C_4 -Alkyl, Phenyl oder Chlorphenyl bedeuten.

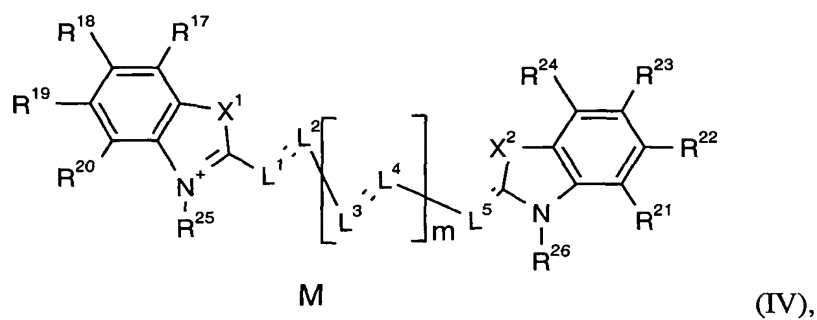
Besonders bevorzugt ist die Verbindung der Formel

20



In einer besonders bevorzugten Ausführungsform enthält die rotempfindliche Schicht einen Rotsensibilisator der Formel

5



worin

- 10 R^{17} bis R^{24} H, Alkyl, Alkoxy, Halogen, Aryl, CN, 2- oder 3-Thienyl, N-Pyrrolyl, N-Indolyl, Benzthienyl, CF_3 , 2- oder 3-Furanyl oder
- R^{18} und R^{19} bzw. R^{19} und R^{20} bzw. R^{21} und R^{22} bzw. R^{22} und R^{23} die restlichen Glieder eines carbocyclischen Ringsystems,
- X^1 und X^2 O, S, Se oder N- R^{27} ,
- 15 R^{25} und R^{26} gegebenenfalls substituiertes Alkyl oder R^{25} zusammen mit L^1 bzw. R^{26} zusammen mit L^5 die restlichen Glieder eines 5- bis 7-gliedrigen gesättigten oder ungesättigten Ringes,

L^1 bis L^5 gegebenenfalls substituierte Methingruppen oder L^2 , L^3 und L^4 zusammen
die Glieder eines 5- bis 7-gliedrigen Ringes,

m 0 oder 1,

R^{27} C_1 - C_4 -Alkyl und

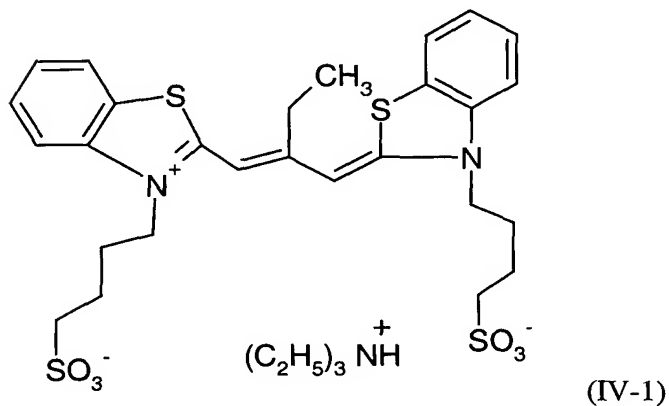
5 M ein für den Ladungsausgleich gegebenenfalls notwendiges Gegenion bedeuten,

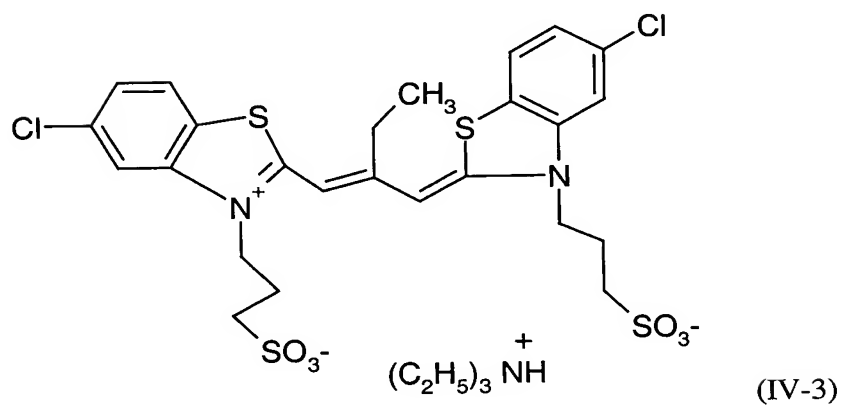
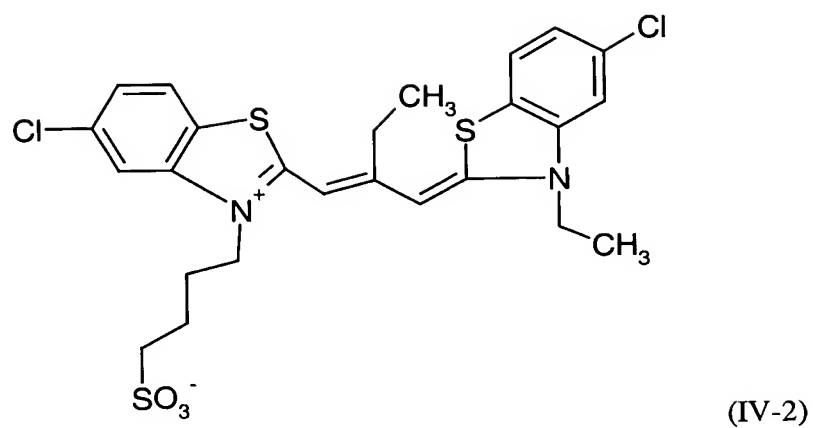
wobei X^1 und X^2 unabhängig voneinander S oder Se bedeuten, wenn m gleich 0 ist.

Die Verbindungen der Formel (IV) sind in der rotempfindlichen Schicht bevorzugt in
10 einer Menge von 5 bis $250\mu\text{mol}$ pro Mol Silberhalogenid und besonders bevorzugt in
einer Menge von 50 bis $200\mu\text{mol}$ pro Mol Silberhalogenid enthalten.

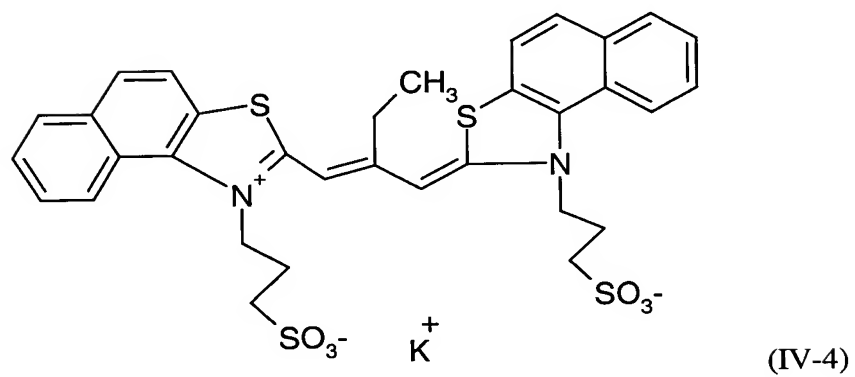
Besonders bevorzugte Sensibilisatoren der Formel (IV) sind im Folgenden
aufgeführt:

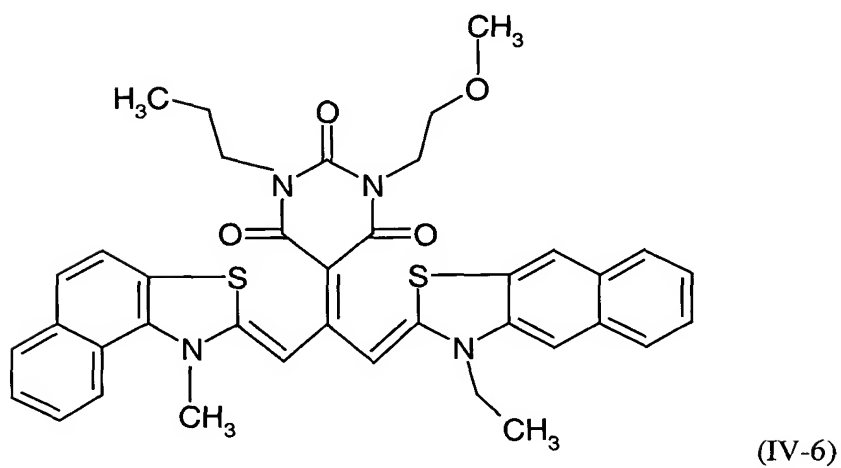
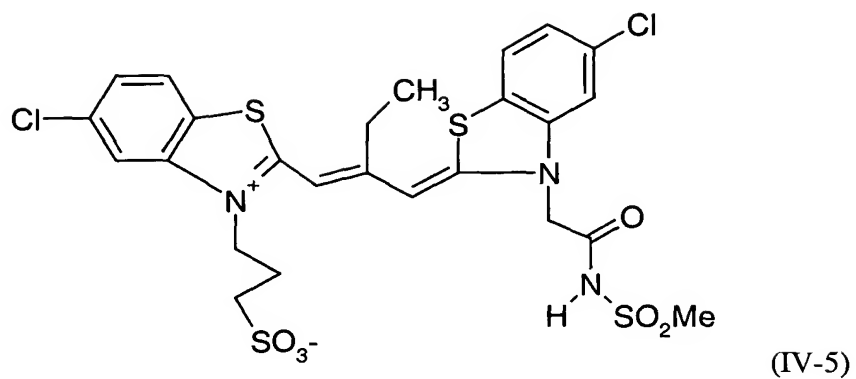
15



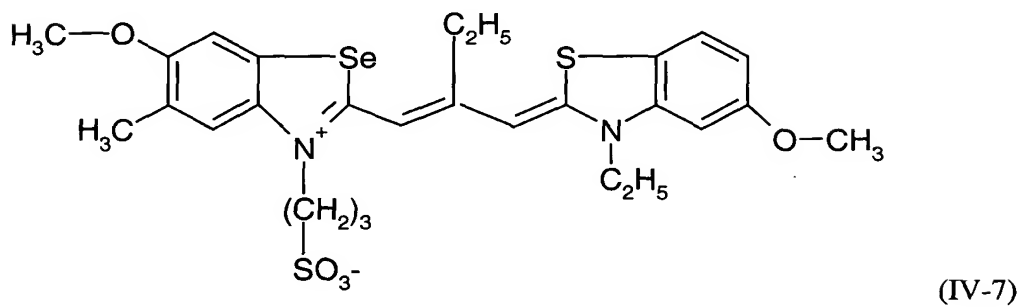


5

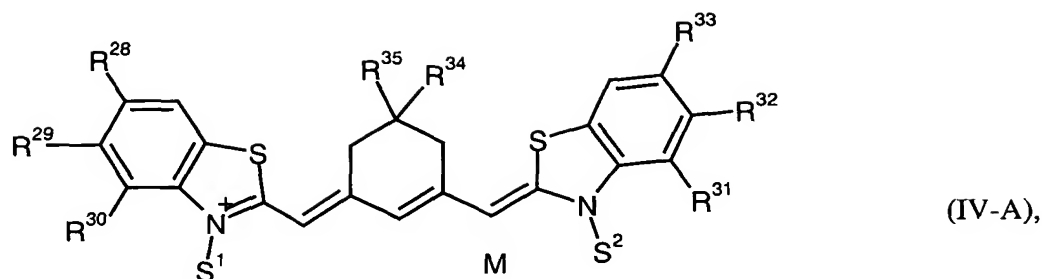




5



10 In einer besonders vorteilhaften Ausführungsform der Erfindung handelt es sich bei den Sensibilisatoren der Formel (IV) um solche der Formel



worin

5 S^1, S^2 unabhängig voneinander gegebenenfalls substituiertes Alkyl, Sulfoalkyl, Carboxyalkyl, $-(CH_2)-SO_2-NY-SO_2-Alkyl$, $-(CH_2)-SO_2-NY-CO-Alkyl$, $-(CH_2)-CO-NY-SO_2-Alkyl$, $-(CH_2)-CO-NY-CO-Alkyl$,

10 Y eine negative Ladung oder ein Wasserstoffatom,

$R^{28}, R^{29}, R^{30}, R^{31}, R^{32}, R^{33}$ unabhängig voneinander H, Alkyl, Alkoxy, Halogen, Aryl, CN, 2- oder 3-Thienyl, N-Pyrrolyl, N-Indolyl, Benzthienyl, CF_3 , 2- oder 3-Furanyl oder

15

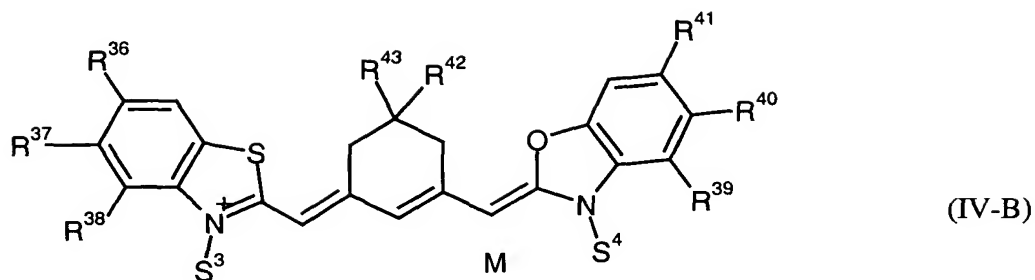
R^{28} und R^{29} bzw. R^{29} und R^{30} bzw. R^{31} und R^{32} bzw. R^{32} und R^{33} die restlichen Glieder eines Benzo- oder Naphthorings,

R^{34}, R^{35} unabhängig voneinander H, Alkyl, Aryl oder Hetaryl und

20

M ein zum Ladungsausgleich gegebenenfalls erforderliches Gegenion bedeuten.

Besonders günstige Eigenschaften werden erzielt, wenn die rotempfindliche Schicht
 25 neben Sensibilisatoren der Formel (IV-A) zusätzliche solche der Formel



enthält, worin

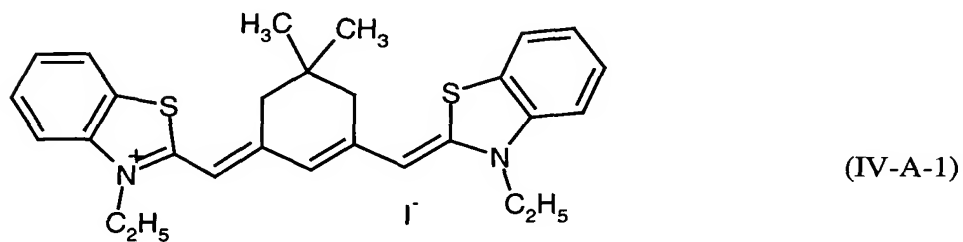
5 S^3, S^4 unabhängig voneinander die gleiche Bedeutung wie S^1, S^2 ,

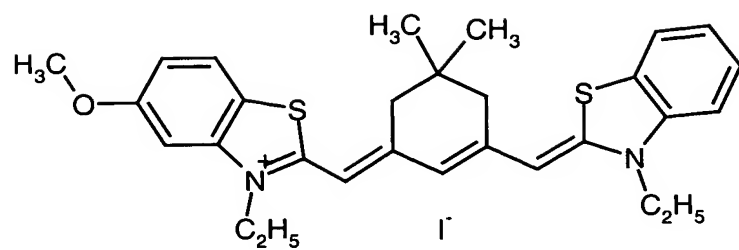
R^{42}, R^{43} unabhängig voneinander die gleiche Bedeutung wie R^{34}, R^{35} ,

10 $R^{36}, R^{37}, R^{38}, R^{39}, R^{40}$ und R^{41} die gleiche Bedeutung wie R^{28} bis R^{33} besitzen und

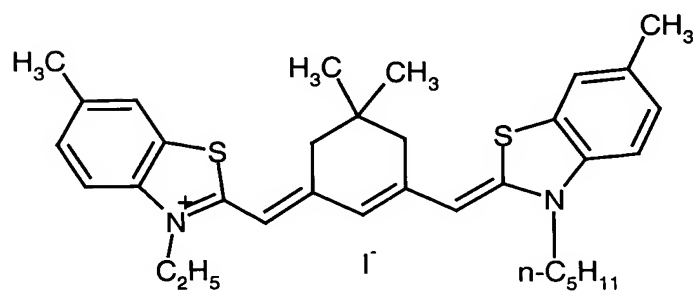
M ein zum Ladungsausgleich gegebenenfalls erforderliches Gegenion be-
deutet.

15 Nachfolgend sind geeignete Sensibilisatoren der Formeln (IV-A) und (IV-B) aufgeführt.

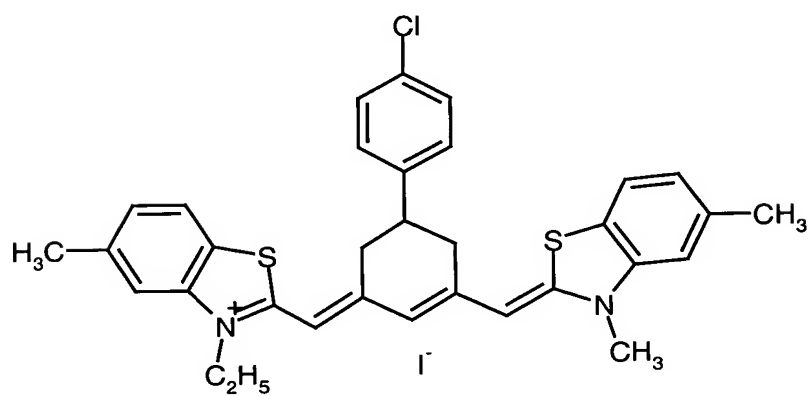




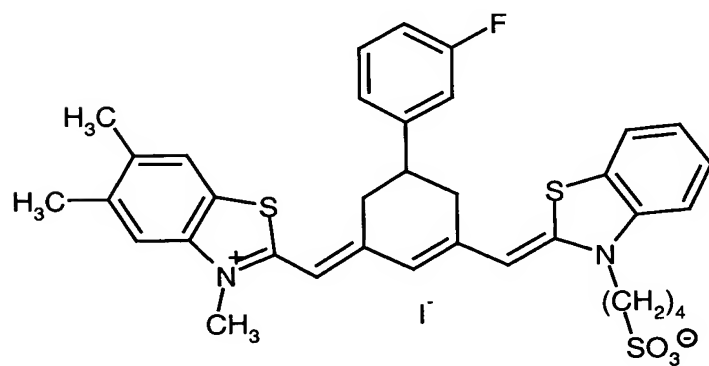
(IV-A-2)



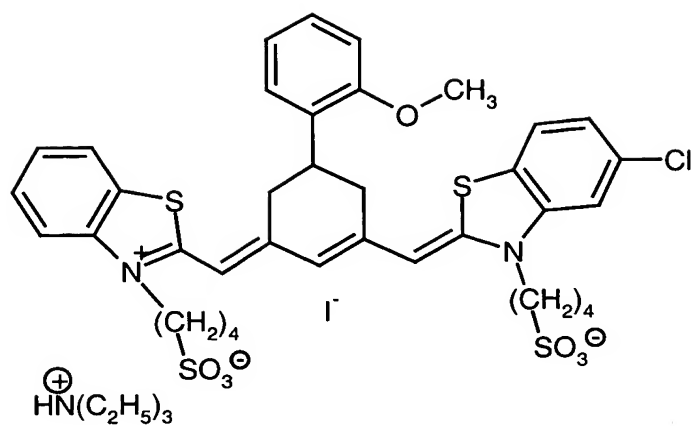
(IV-A-3)



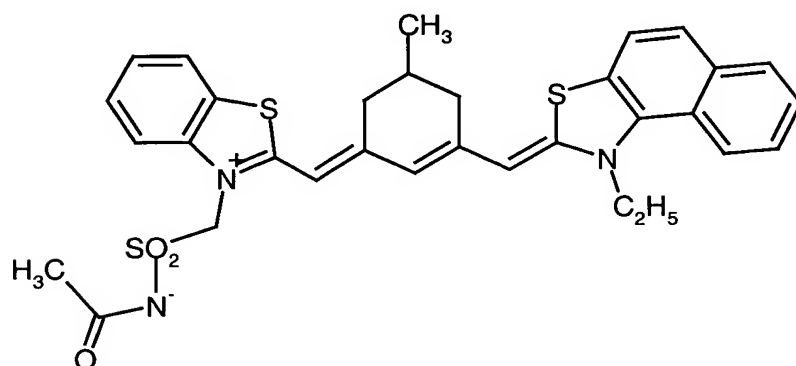
(IV-A-4)



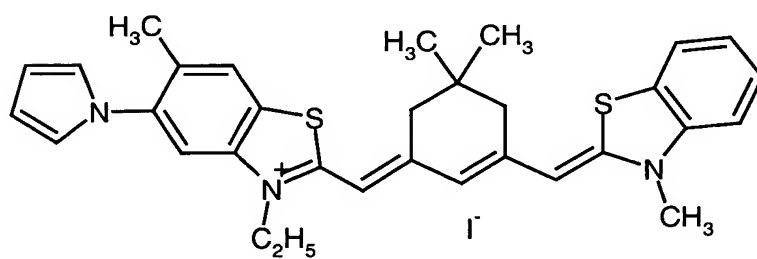
(IV-A-5)



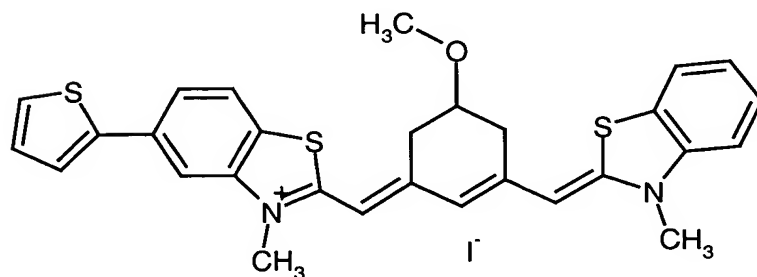
(IV-A-6)



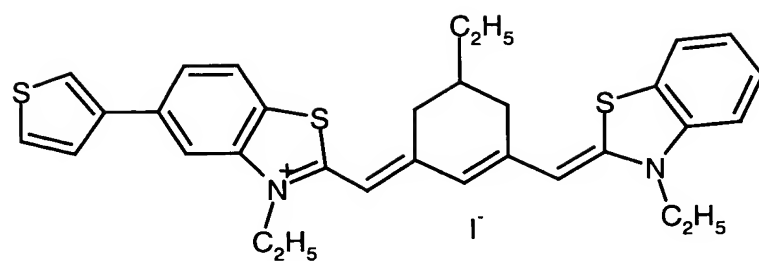
(IV-A-7)



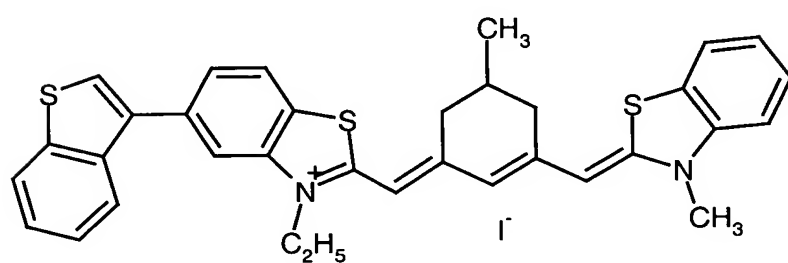
(IV-A-8)



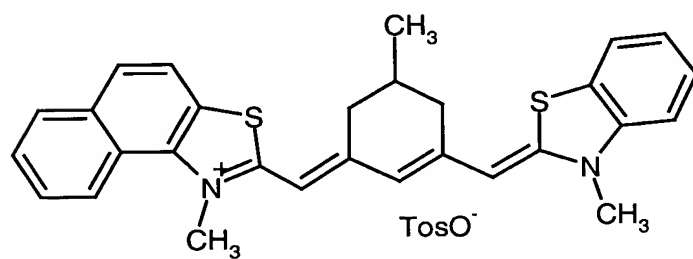
(IV-A-9)



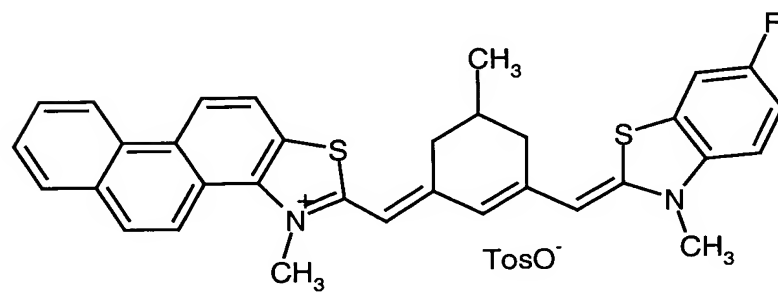
(IV-A-10)



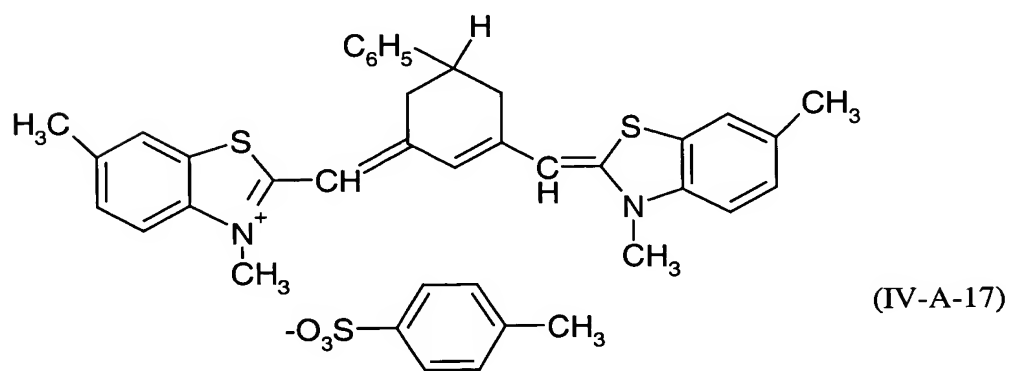
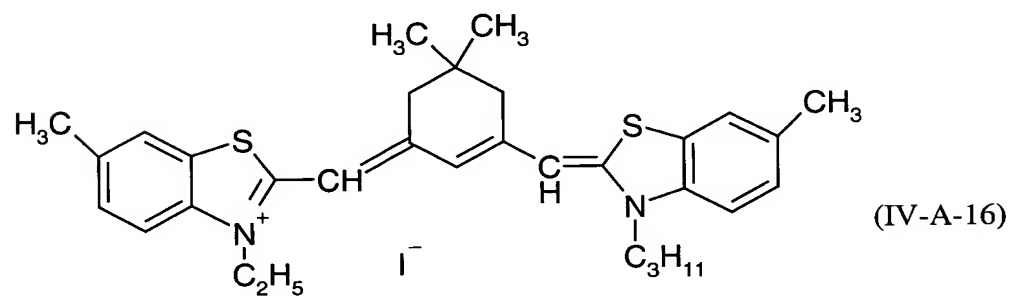
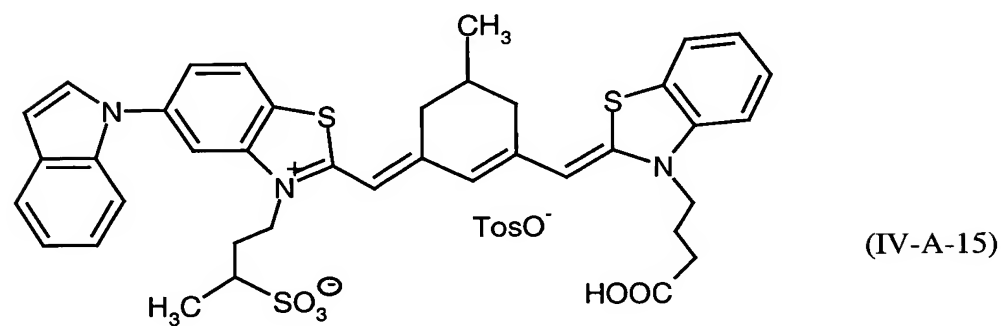
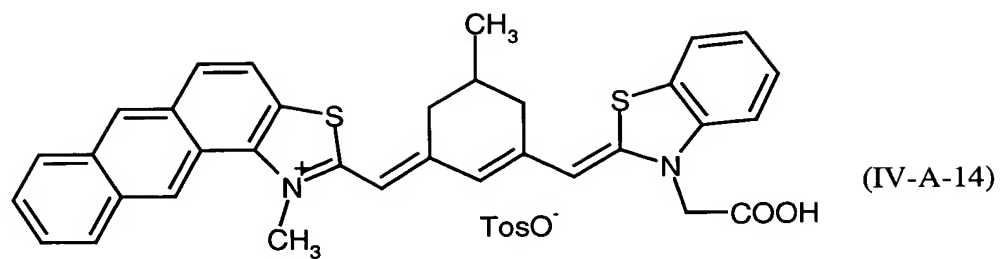
(IV-A-11)

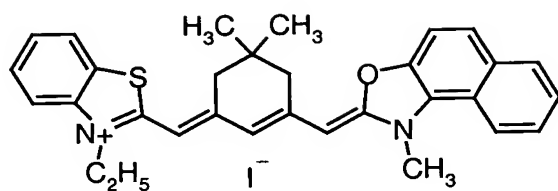


(IV-A-12)

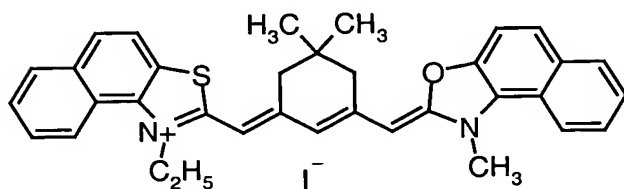


(IV-A-13)

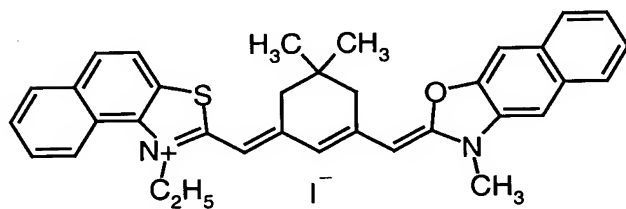




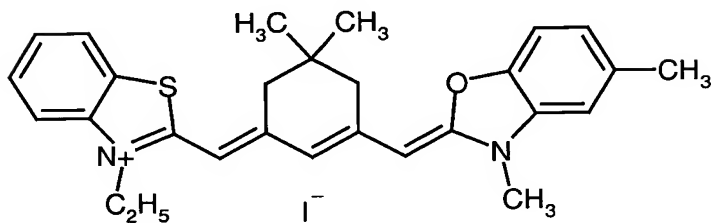
(IV-B-1)



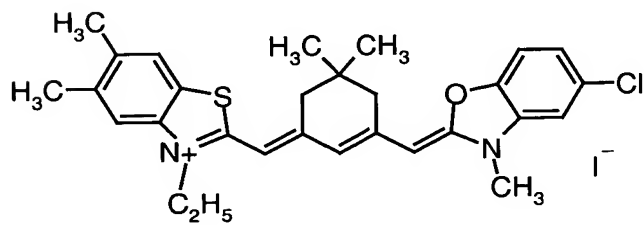
(IV-B-2)



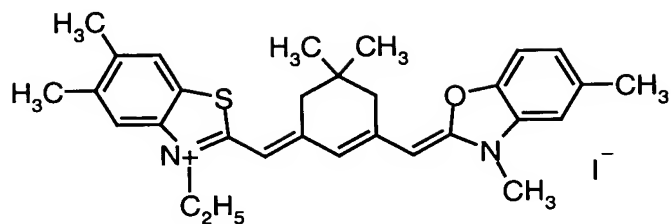
(IV-B-3)



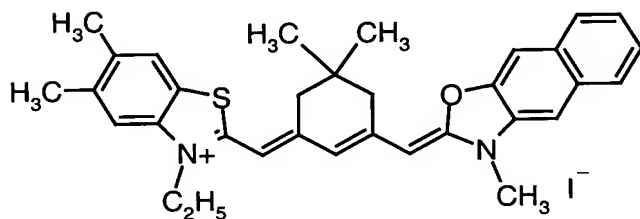
(IV-B-4)



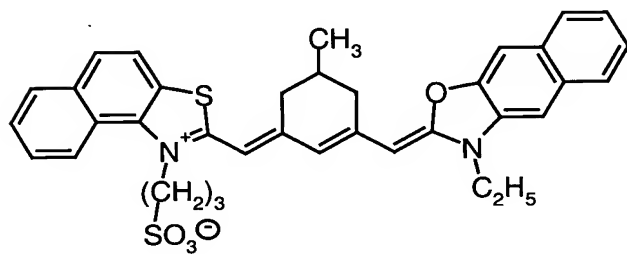
(IV-B-5)



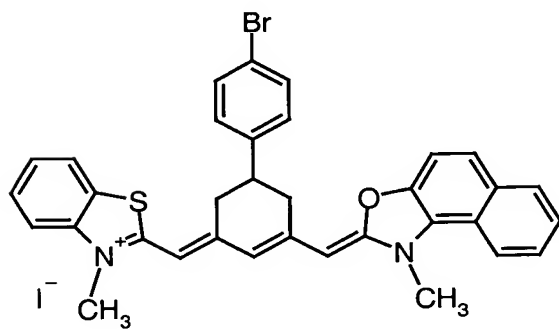
(IV-B-6)



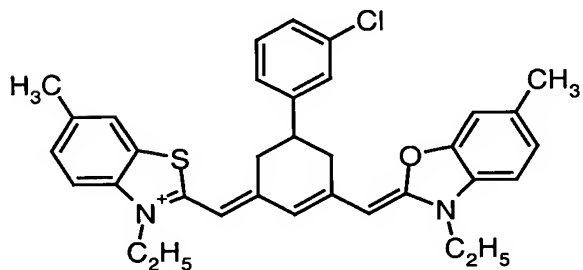
(IV-B-7)



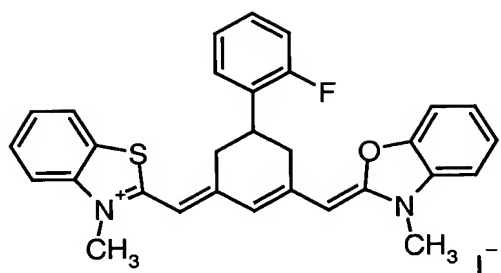
(IV-B-8)



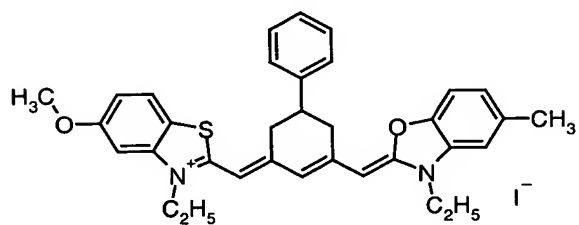
(IV-B-9)



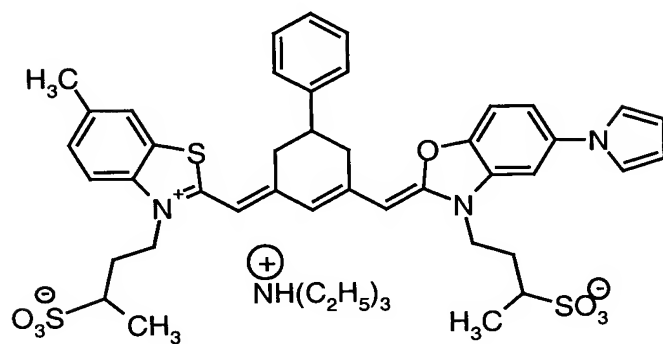
(IV-B-10)



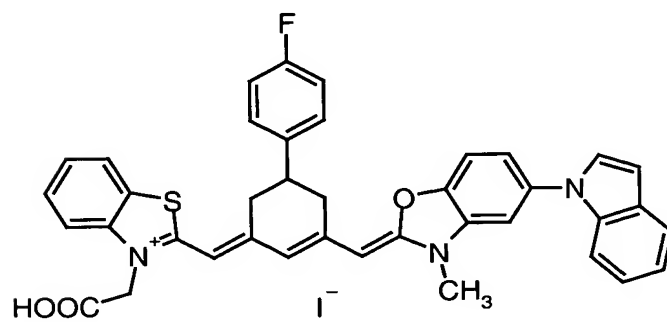
(IV-B-11)



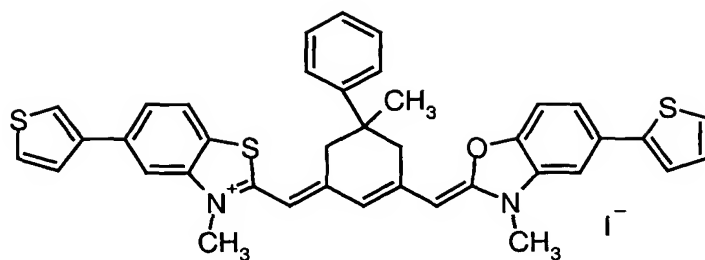
(IV-B-12)



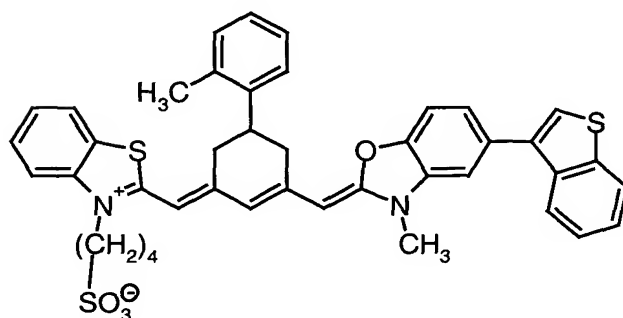
(IV-B-13)



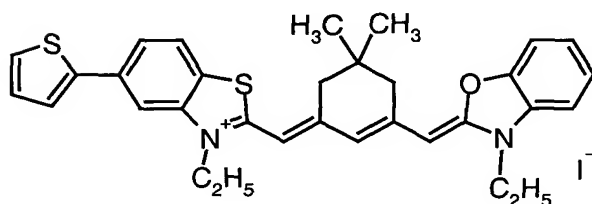
(IV-B-14)



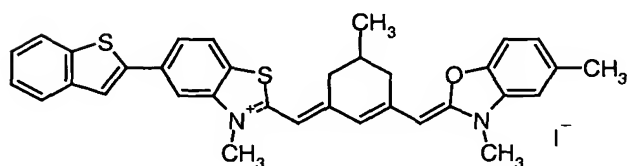
(IV-B-15)



(IV-B-16)



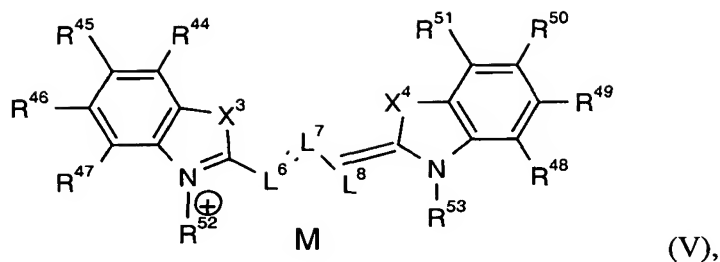
(IV-B-17)



(IV-B-18)

Die Sensibilisatoren der Formel (IV-A) werden vorzugsweise in einer Menge von 10 bis 250 μmol , die der Formel (IV-B) in einer Menge von 5 bis 200 μmol pro mol Silberhalogenid eingesetzt.

- 5 In einer besonders bevorzugten Ausführungsform enthält die rotempfindliche Schicht zusätzlich zu den Rotsensibilisatoren der Formeln (IV) und / oder (IV-A) und / oder (IV-B) noch einen Rotsensibilisator der Formel



worin

- 5 R^{44} bis R^{51} H, Alkyl, Alkoxy, Halogen, Aryl, CN, 2- oder 3-Thienyl, N-Pyrrolyl, N-Indolyl, Benzthienyl, CF_3 , 2- oder 3-Furanyl oder

R^{45} und R^{46} bzw. R^{46} und R^{47} bzw. R^{48} und R^{49} bzw. R^{49} und R^{50} die restlichen Glieder eines carbocyclisches Ringsystems,

X^3 O, S, Se oder $N-R^{54}$,

- 10 X^4 O oder $N-R^{55}$,

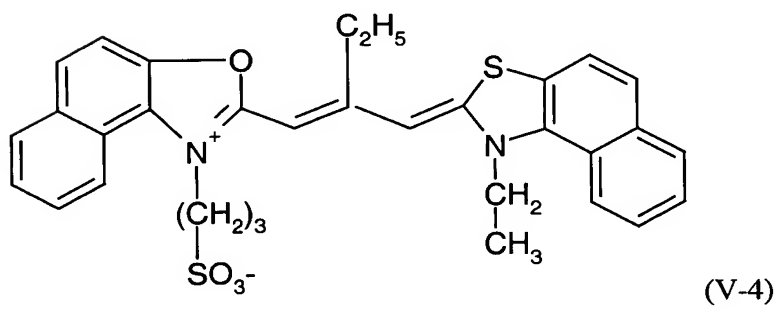
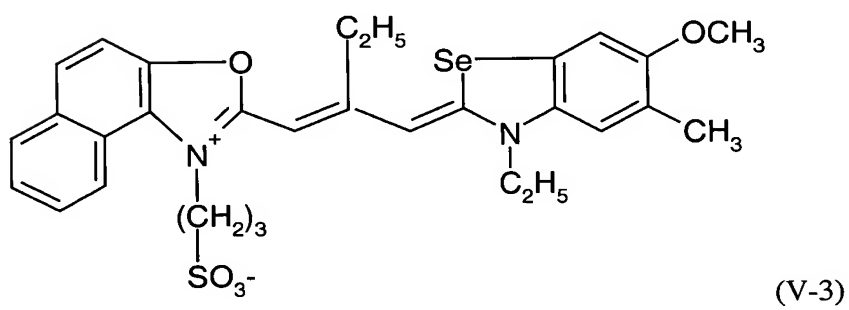
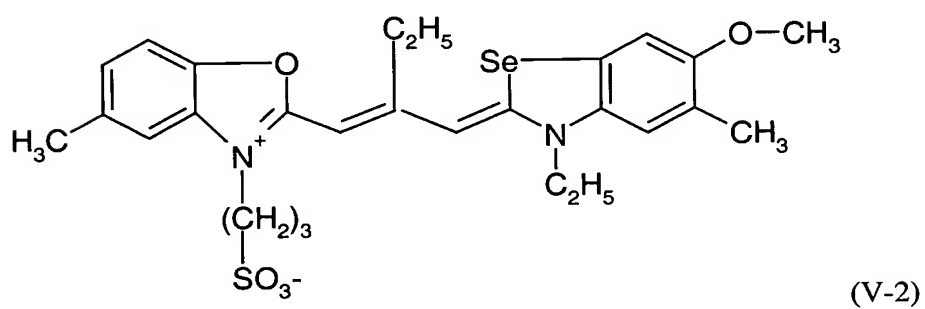
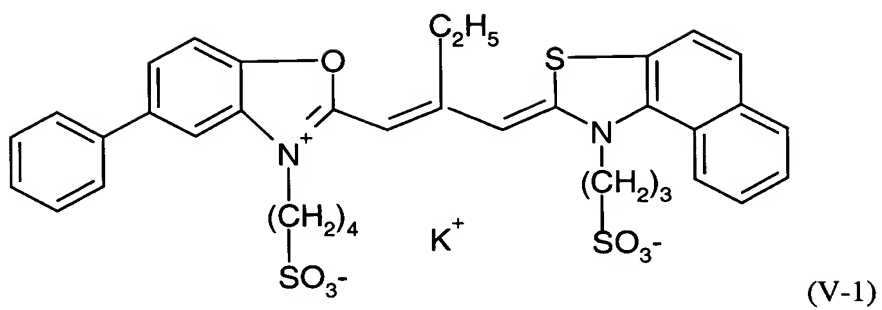
R^{52} und R^{53} gegebenenfalls substituiertes Alkyl oder R^{52} zusammen mit L^6 bzw. R^{53} zusammen mit L^8 die restlichen Glieder eines 5- bis 7-gliedrigen gesättigten oder ungesättigten Ringes,

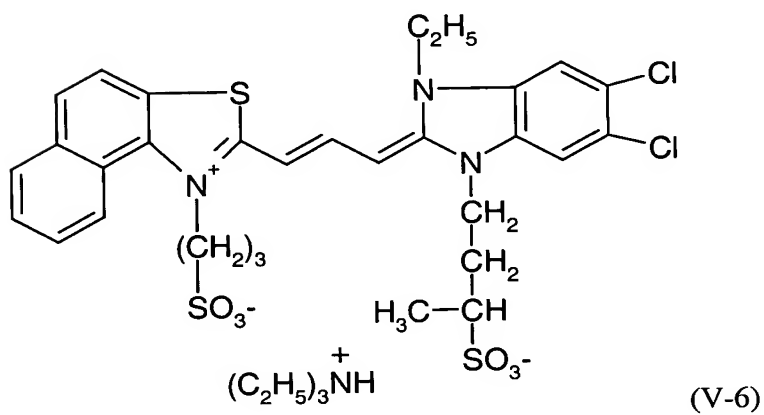
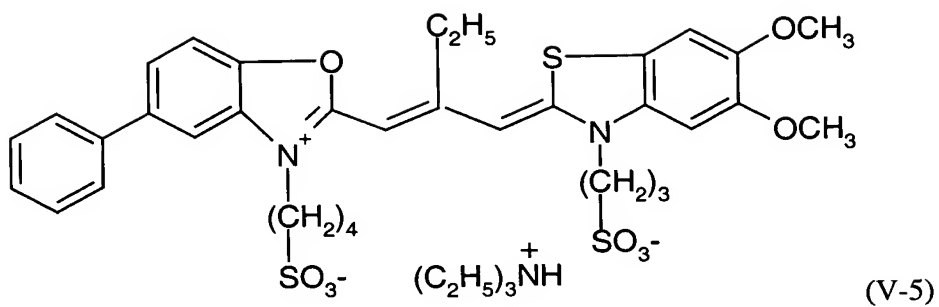
L^6 bis L^8 gegebenenfalls substituierte Methingruppen,

- 15 R^{54} und R^{55} C_1 - C_4 -Alkyl und

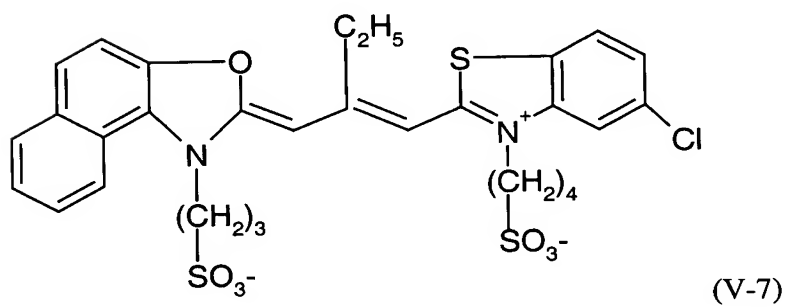
M ein für den Ladungsausgleich gegebenenfalls notwendiges Gegenion bedeuten.

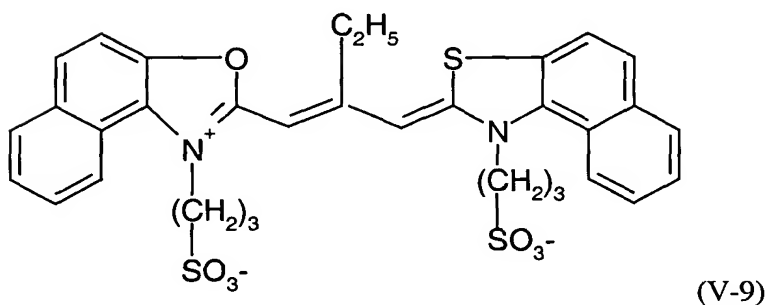
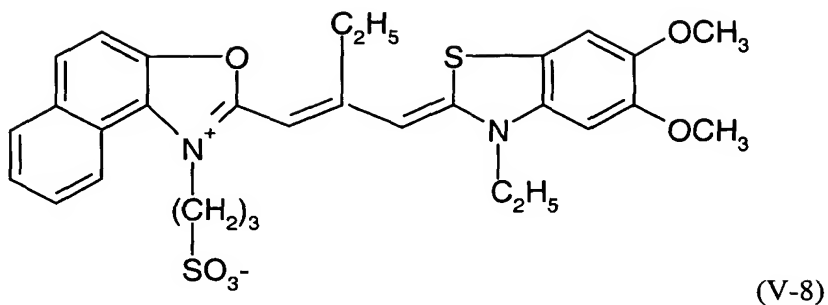
Besonders geeignete Sensibilisatoren der Formel (V) sind im Folgenden aufgeführt.





5





- 5 Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung eines positiven Aufsichtsbildes von einem Farbnegativ, dadurch gekennzeichnet, dass ein erfindungsgemäßes farbfotografisches Material verwendet wird.

10 Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren wird die Belichtung bevorzugt mit einem scannend oder analog arbeitenden Kopiergerät durchgeführt.

Die Verbindungen der Formeln 1 bis 4 werden insbesondere nach der chemischen Reifung zugegeben, Verbindung (II) gegebenenfalls auch während der chemischen Reifung.

15

In einer bevorzugten Ausführungsform sind die Silberhalogenidkristalle der rotempfindlichen Schicht mit Iridium dotiert.

Das Iridium kann auf jede bekannte Art in die Kristalle eingebaut werden. Bevorzugt wird es als Komplexsalz in gelöster Form zu jedem beliebigen Zeitpunkt der Emulsionsherstellung, insbesondere vor Abschluss der Fällung, zugegeben.

- 5 In einer bevorzugten Ausführungsform werden Iridium (III)- und/oder Iridium (IV)-Komplexe eingesetzt, wobei Komplexe mit Chloro-Liganden bevorzugt sind. Besonders bevorzugt sind Hexachloro-Iridium (III)- und Hexachloro-Iridium (IV)-Komplexe. Die gegebenenfalls zum Ladungsausgleich notwendigen Gegenionen zu den Iridium-Komplexionen haben keinen Einfluß auf die erfindungsgemäße Wirkung und
10 können frei gewählt werden.

Weitere bevorzugte Ausführungsformen der Erfindung sind den Unteransprüchen zu entnehmen.

- 15 Beispiele für farbfotografische Kopiermaterialien sind farbfotografisches Papier, farbumkehrfotografisches Papier, halbtransparentes Displaymaterial und farbfotografische Materialien mit verformbarer Unterlage z.B. aus PVC. Eine Übersicht findet sich in Research Disclosure 37038 (1995), Research Disclosure 38957 (1996) und Research Disclosure 40145 (1997).

20

Die fotografischen Kopiermaterialien bestehen aus einem Träger, auf den wenigstens eine lichtempfindliche Silberhalogenidemulsionsschicht aufgebracht ist. Als Träger eignen sich insbesondere dünne Filme und Folien. Eine Übersicht über Trägermaterialien und auf deren Vorder- und Rückseite aufgetragene Hilfsschichten ist in Research Disclosure 37254, Teil 1 (1995), S. 285 und in Research Disclosure 38957, Teil
25 XV (1996), S. 627 dargestellt.

Die farbfotografischen Kopiermaterialien enthalten üblicherweise mindestens je eine rotempfindliche, grünempfindliche und blauempfindliche Silberhalogenidemulsionsschicht sowie gegebenenfalls Zwischenschichten und Schutzschichten.

30

Je nach Art des fotografischen Kopiermaterials können diese Schichten unterschiedlich angeordnet sein. Dies sei für die wichtigsten Produkte dargestellt:

5 Farbfotografisches Papier und farbfotografisches Displaymaterial weisen in der nachfolgend angegebenen Reihenfolge auf dem Träger üblicherweise je eine blauempfindliche, gelbkuppelnde Silberhalogenidemulsionsschicht, eine grünempfindliche, purpurkuppelnde Silberhalogenidemulsionsschicht und eine rotempfindliche, blaugrünkuppelnde Silberhalogenidemulsionsschicht auf; eine Gelbfilterschicht ist nicht erforderlich.

10

Abweichungen von Zahl und Anordnung der lichtempfindlichen Schichten können zur Erzielung bestimmter Ergebnisse vorgenommen werden. Zum Beispiel können Farbpapiere auch anders sensibilisierte Zwischenschichten enthalten, über die die Gradation beeinflusst werden kann.

15

Wesentliche Bestandteile der fotografischen Emulsionsschichten sind Bindemittel, Silberhalogenidkörner und Farbkuppler.

20

Angaben über geeignete Bindemittel finden sich in Research Disclosure 37254, Teil 2 (1995), S. 286 und in Research Disclosure 38957, Teil II.A (1996), S. 598.

25

Angaben über geeignete Silberhalogenidemulsionen, ihre Herstellung, Reifung, Stabilisierung und spektrale Sensibilisierung einschließlich geeigneter Spektralsensibilisatoren finden sich in Research Disclosure 37254, Teil 3 (1995), S. 286, in Research Disclosure 37038, Teil XV (1995), S. 89 und in Research Disclosure 38957, Teil V.A (1996), S. 603.

30

Als Rotsensibilisatoren für die rotempfindliche Schicht können darüber hinaus Pentamethincyanine mit Naphthothiazol, Naphthoxazol oder Benzthiazol als basische Endgruppen verwendet werden, welche mit Halogen, Methyl- oder Methoxygruppen substituiert und 9,11-alkylen-, insbesondere 9,11-neopentyl- verbrückt sein können.

Die N,N'-Substituenten können C₄-C₈-Alkylgruppen sein. Die Methinkette kann zusätzlich noch Substituenten tragen. Es können auch Pentamethine mit nur einer Methylgruppe am Cyclohexenring verwendet werden. Der Rotsensibilisator kann durch Zusatz heterocyclischer Mercaptoverbindungen supersensibilisiert und stabilisiert werden.

Die rotempfindliche Schicht kann zusätzlich zwischen 390 und 590 nm, bevorzugt bei 500 nm spektral sensibilisiert sein, um so eine verbesserte Differenzierung der Rottöne zu bewirken.

Die Spektralsensibilisatoren können in gelöster Form oder als Dispergat der fotografischen Emulsion zugesetzt werden. Sowohl Lösung als auch Dispergat können Zusätze, wie Netzmittel oder Puffer, enthalten.

Der Spektralsensibilisator oder eine Kombination von Spektralsensibilisatoren kann vor, während oder nach der Emulsionsbereitung zugesetzt werden.

Fotografische Kopiermaterialien enthalten entweder Silberchloridbromidemulsionen mit bis 80 Mol-% AgBr oder Silberchloridbromidemulsionen mit über 95 Mol-% AgCl.

Angaben zu den Farbkupplern finden sich in Research Disclosure 37254, Teil 4 (1995), S. 288, in Research Disclosure 37038, Teil II (1995), S. 80 und in Research Disclosure 38957, Teil X.B (1996), S. 616. Die maximale Absorption der aus den Kupplern und dem Farbentwickleroxidaionsprodukt gebildeten Farbstoffe liegt für Kopiermaterialien vorzugsweise in den folgenden Bereichen: Gelbkuppler 440 bis 450 nm, Purpurkuppler 540 bis 560 nm, Blaugrünkuppler 625 bis 670 nm.

Die in Kopiermaterialien in Zuordnung zu einer blauempfindlichen Schicht üblicherweise eingesetzten Gelbkuppler sind fast durchweg Zweiäquivalentkuppler der Pivaloylacetanilid- und Cyclopropylcarbonylacetanilidreihe.

Die in Kopiermaterialien üblichen Purpurkuppler sind fast durchweg solche aus der Reihe der Anilinopyrazolone, der Pyrazolo[5,1-c](1,2,4)triazole oder der Pyrazolo[1,5-b](1,2,4)triazole.

5

Die in der Regel zwischen Schichten unterschiedlicher Spektralempfindlichkeit angeordneten nicht lichtempfindlichen Zwischenschichten können Mittel enthalten, die eine unerwünschte Diffusion von Entwickleroxida-
tionsprodukten aus einer lichtempfindlichen in eine andere lichtempfindliche Schicht mit unterschiedlicher spektraler Sensibilisierung verhindern.

10

Geeignete Verbindungen (Weißkuppler, Scavenger oder EOP-Fänger) finden sich in Research Disclosure 37254, Teil 7 (1995), S. 292, in Research Disclosure 37038, Teil III (1995), S. 84 und in Research Disclosure 38957, Teil X.D (1996), S. 621 ff.

15

Das fotografische Material kann weiterhin UV-Licht absorbierende Verbindungen, Weißtöner, Abstandshalter, Filterfarbstoffe, Formalinfänger, Lichtschutzmittel, Antioxidantien, D_{Min}-Farbstoffe, Weichmacher (Latices), Biocide und Zusätze zur Verbesserung der Kuppler- und Farbstoffstabilität, zur Verringerung des Farbschleiers und zur Verringerung der Vergilbung und anderes enthalten. Geeignete Verbindungen finden sich in Research Disclosure 37254, Teil 8 (1995), S. 292, in Research Disclosure 37038, Teile IV, V, VI, VII, X, XI und XIII (1995), S. 84 ff und in Research Disclosure 38957, Teile VI, VIII, IX und X (1996), S. 607 und 610 ff.

20

Die Schichten farbfotografischer Materialien werden üblicherweise gehärtet, d.h., das verwendete Bindemittel, vorzugsweise Gelatine, wird durch geeignete chemische Verfahren vernetzt.

25

Geeignete Härtersubstanzen finden sich in Research Disclosure 37254, Teil 9 (1995), S. 294, in Research Disclosure 37038, Teil XII (1995), Seite 86 und in Research Disclosure 38957, Teil II.B (1996), S. 599.

30

Nach bildmäßiger Belichtung werden farbfotografische Materialien ihrem Charakter entsprechend nach unterschiedlichen Verfahren verarbeitet. Einzelheiten zu den Verfahrenswesen und dafür benötigte Chemikalien sind in Research Disclosure 37254, 5 Teil 10 (1995), S. 294, in Research Disclosure 37038, Teile XVI bis XXIII (1995), S. 95 ff und in Research Disclosure 38957, Teile XVIII, XIX und XX (1996), S. 630 ff zusammen mit exemplarischen Materialien veröffentlicht.

Beispiele**Emulsionen****5 Herstellung der Silberhalogenidemulsionen****Mikratemulsion (EmM1)** (Dotierungsfreie Mikratemulsion)

Es werden die folgenden Lösungen mit demineralisiertem Wasser angesetzt:

10

Lösung 01	5500 g	Wasser
	700 g	Gelatine
	5 g	n-Decanol
	20 g	NaCl
Lösung 02	9300 g	Wasser
	1800 g	NaCl
Lösung 03	9000 g	Wasser
	5000 g	AgNO ₃

15

20

Lösungen 02 und 03 werden bei 40°C im Lauf von 30 Minuten mit einer konstanten Zulaufgeschwindigkeit bei pAg 7,7 und pH 5,3 gleichzeitig unter intensivem Rühren zur Lösung 01 gegeben. Während der Fällung werden pAg-Wert durch Zudosierung einer NaCl-Lösung und pH-Wert durch Zudosierung von H₂SO₄ in den Fällungskessel konstant eingehalten. Es wird eine AgCl-Emulsion mit dem mittleren Teilchendurchmesser von 0,09 µm erhalten. Das Gelatine/AgNO₃-Gewichtsverhältnis beträgt 0,14. Die Emulsion wird bei 50°C ultrafiltriert und mit so viel Gelatine und Wasser redispergiert, dass das Gelatine/AgNO₃-Gewichtsverhältnis 0,3 beträgt und die Emulsion pro kg 200 g AgCl enthält. Nach der Redispergierung beträgt die Korngröße 0,13 µm.

Rotempfindliche Emulsionen EmR1-EmR9**EmR1**

- 5 Es werden die folgenden Lösungen mit demineralisiertem Wasser angesetzt:

Lösung 11	11000 g	Wasser
	1360 g	Gelatine
	5 g	n-Decanol
	40 g	NaCl
	1950 g	EmM1
Lösung 12	18600 g	Wasser
	3600 g	NaCl
	2820 μg	K_2IrCl_6
Lösung 13	18000 g	Wasser
	10000 g	AgNO_3

- 10 Lösungen 12 und 13 werden bei 40°C im Lauf von 75 Minuten bei einem pAg von 7,7 gleichzeitig unter intensivem Rühren zu der in dem Fällungskessel vorgelegten Lösung 11 gegeben. Die Kontrolle von pAg- und pH-Wert erfolgt wie bei der Fällung der Emulsion EmM1. Der Zulauf wird so geregelt, dass in den ersten 50 Minuten die Zulaufgeschwindigkeit der Lösungen 12 und 13 linear von 40 ml/min bis 360 ml/min ansteigt und in den restlichen 25 Minuten mit einer konstanten Zulaufgeschwindigkeit von 400 ml/min gefahren wird. Es wird eine AgCl-Emulsion mit dem
- 15 mittleren Teilchendurchmesser von 0,495 μm erhalten. Das Gelatine/ AgNO_3 -Die Menge von AgCl in der Emulsion wird in Folgenden auf AgNO_3 umgerechnet-Gewichtsverhältnis beträgt 0,14. Die Emulsion wird ultrafiltriert, gewaschen und mit so viel Gelatine und Wasser redispergiert, dass das Gelatine/ AgNO_3 -Gewichtsverhältnis 0,56 beträgt und die Emulsion pro kg 200 g AgNO_3 und pro Mol
- 20 AgCl 100 nmol Ir^{4+} enthält.

Die ungereifte Emulsionen wird in 20 Portionen mit jeweils 2,5 kg für die weitere Untersuchungen geteilt. Jede Portion entspricht 0,5 kg AgNO₃.

5 2,5 kg der Emulsion wird bei pH=5,0 mit einer optimalen Menge Gold(III)chlorid und Na₂S₂O₃ 2 Stunden bei einer Temperatur von 75°C chemisch gereift. Nach der chemischen Reifung wird die Emulsion bei 40°C mit 50 µmol der Verbindung (IV-A-1) pro mol AgCl spektral sensibilisiert und mit 200 mg Verbindung (II-8) und 1g von Verbindung (III-1) pro kg AgNO₃ stabilisiert. Anschließend werden 3 mmol KBr zugesetzt.

10

EmR2

Wie EmR1, jedoch mit dem Unterschied, dass die Menge an Verbindung (II-8) von 200 mg auf 1000 mg erhöht wurde.

15

EmR3

Wie EmR1, jedoch mit dem Unterschied, dass die Menge von an Verbindung (II-8) von 200 mg auf 2000 mg erhöht wurde.

EmR4

20

Wie EmR2, jedoch ohne Verbindung (III-1).

EmR5

Wie EmR4, jedoch wurde Verbindung (II-8) durch 1g von Verbindung (II-14) ersetzt.

25

EmR6

Wie EmR2, jedoch ohne Verbindung (II-8).

EmR7

30

Wie EmR1, jedoch wurde der Sensibilisator (IV-A-1) durch 50 µmol des Sensibilisators (IV-A-3) ersetzt.

EmR8

Wie EmR1, jedoch wurde der Sensibilisator (IV-A-1) durch 50 μmol Sensibilisator (IV-B-7) ersetzt.

5

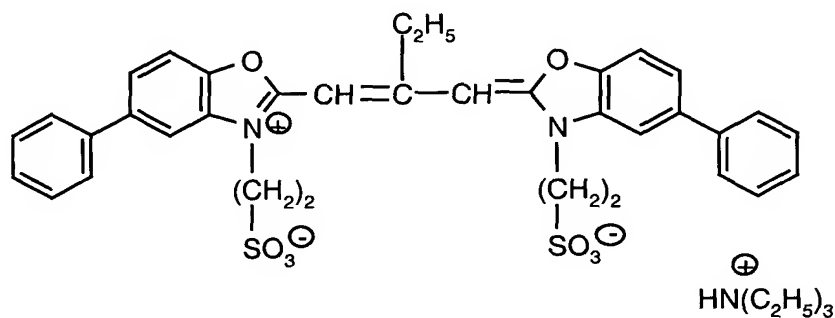
EmR9

Wie EmR1, jedoch wurde 50% der Menge an Sensibilisator (IV-A-1) durch 25 μmol Sensibilisator (IV-B-7) ersetzt.

Grünempfindliche Emulsion EmG1

Fällung, Entsalzung und Redispergierung erfolgen wie bei der rotempfindlichen Emulsion EmR2. Die Emulsion wird bei einem pH von 5,3 mit Gold(III)chlorid und Na₂S₂O₃ bei einer Temperatur von 60°C 2 Stunden optimal gereift. Nach der chemischen Reifung wird die Emulsion bei 50°C mit 0,6 mmol der Verbindung (GS-1) pro Mol AgCl spektral sensibilisiert, mit 1,2 mmol der Verbindung (II-7) stabilisiert und anschließend mit 1 mmol KBr versetzt.

GS-1:



Blauempfindliche Emulsion EmB1

Es werden die folgenden Lösungen mit demineralisiertem Wasser angesetzt:

Lösung 21	5500 g	Wasser
	680 g	Gelatine
	5 g	n-Decanol
	20 g	NaCl
	180 g	EmM1
Lösung 22	9300 g	Wasser
	1800 g	NaCl
	28 μg	K_2IrCl_6
Lösung 23	9000 g	Wasser
	5000 g	AgNO_3

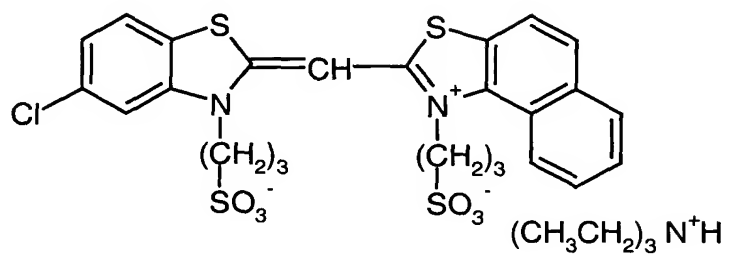
5

Lösungen 22 und 23 werden bei 50°C im Lauf von 150 Minuten bei einem pAg von 7,7 gleichzeitig unter intensivem Rühren zu der in dem Fällungskessel vorgelegten Lösung 21 gegeben. Die Kontrolle von pAg- und pH-Wert erfolgt wie bei der Fällung der Emulsion EmM1. Der Zulauf wird so geregelt, dass in den ersten 100 Minuten die Zulaufgeschwindigkeit der Lösungen 22 und 23 linear von 10 ml/min bis 90 ml/min steigt und in den restlichen 50 Minuten mit konstanter Zulaufgeschwindigkeit von 100 ml/min gefahren wird. Es wird eine AgCl-Emulsion mit dem mittleren Teilchendurchmesser von 0,85 μm erhalten. Das Gelatine / AgNO_3 -Gewichtsverhältnis beträgt 0,14. Die Emulsion enthält 10 nmol Ir^{4+} pro Mol AgCl. Die Emulsion wird ultrafiltriert und mit so viel Gelatine und Wasser redispergiert, dass das Gelatine/ AgNO_3 -Gewichtsverhältnis 0,56 beträgt und die Emulsion pro kg 200 g AgNO_3 enthält.

Die Emulsion wird bei einem pH von 5,3 mit einer optimalen Gold(III)chlorid- und $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ -Menge bei einer Temperatur von 50°C 2 Stunden gereift. Nach der chemischen Reifung wird pro Mol AgCl die Emulsion bei 40°C mit 0,3 mmol der Verbind-

dung BS-1 spektral sensibilisiert, mit 0,5 mmol der Verbindung (II-8) stabilisiert und anschließend mit 0,6 mmol KBr versetzt.

BS-1:



Schichtaufbau

Beispiel 1

Ein für einen Schnellverarbeitungsprozess geeignetes farbfotografisches Aufzeichnungsmaterial wurde hergestellt, indem auf einen Schichtträger aus beidseitig mit Polyethylen beschichtetem Papier die folgenden Schichten in der angegebenen Reihenfolge aufgetragen wurden. Die Mengenangaben beziehen sich jeweils auf 1 m². Für den Silberhalogenidauftrag werden die entsprechenden Mengen AgNO₃ angegeben.

10 Schichtaufbau 101

Schicht 1: (Substratschicht)
0,10 g Gelatine

Schicht 2: (blauempfindliche Schicht)
blauempfindliche Silberhalogenidemulsion EmB1 (99,94 Mol-% Chlorid, 0,06 Mol-% Bromid, mittlerer Korndurchmesser 0,85 µm) aus 0,4 g AgNO₃.

1,25 g Gelatine
0,30 g Gelbkuppler GB-1
0,20 g Gelbkuppler GB-2
0,30 g Trikresylphosphat (TKP)
0,10 g Stabilisator ST-1

Schicht 3: (Zwischenschicht)
0,10 g Gelatine
0,06 g EOP-Fänger SC-1
0,06 g EOP-Fänger SC-2
0,12 g TKP

Schicht 4: (grünempfindliche Schicht)

grünempfindliche Silberhalogenidemulsion EmG1 (99,9 Mol-% Chlorid, 0,1 Mol-% Bromid, mittlerer Korndurchmesser 0,495 μm) aus 0,2 g AgNO_3 .

1,10 g Gelatine
0,05 g Purpurkuppler PP-1
0,10 g Purpurkuppler PP-2
0,15 g Stabilisator ST-2
0,20 g Stabilisator ST-3
0,40 g TKP

Schicht 5: (UV-Schutzschicht)

1,05 g Gelatine
0,35 g UV-Absorber UV-1
0,10 g UV-Absorber UV-2
0,05 g UV-Absorber UV-3
0,06 g EOP-Fänger SC-1
0,06 g EOP-Fänger SC-2
0,25 g TKP

Schicht 6: (rottempfindliche Schicht)

rottempfindliche Silberhalogenidemulsion EmR1 (99,7 Mol-% Chlorid, 0,3 Mol-% Bromid, mittlerer Korndurchmesser 0,495 μm) aus 0,28 g AgNO_3 .

1,00 g Gelatine
0,40 g Blaugrünkuppler BG-1
0,20 g TKP
0,20 g Dibutylphthalat

Schicht 7: (UV-Schutzschicht)

1,05 g Gelatine
0,35 g UV-Absorber UV-1
0,10 g UV-Absorber UV-2
0,05 g UV-Absorber UV-3
0,15 g TKP

Schicht 8: (Schutzschicht)

0,90 g Gelatine

0,05 g Weißtöner W-1

0,07 g Polyvinylpyrrolidon

1,20 ml Silikonöl

2,50 mg Abstandhalter aus Polymethylmethacrylat, mittlere Teilchengröße 0,8 μm

0,30 g Soforthärtungsmittel H-1

Die weiteren Schichtaufbauten unterscheiden sich von 101 durch die in Tabelle angegebenen Blaugrünemulsion EmR1 bis EmR9 und die Blaugrünkuppler in Schicht 6.

5

Tabelle 1

Schichtaufbau	Schicht 6		
	Bg-Kuppler	Rotempfindliche Emulsion	
101	BG-1	EmR1	Vergleich
102	BG-1	EmR2	Vergleich
103	BG-1	EmR3	Vergleich
104	BG-1	EmR4	Vergleich
105	BG-1	EmR5	Vergleich
106	BG-1	EmR6	Vergleich
107	BG-1	EmR7	Vergleich
108	BG-1	EmR8	Vergleich
109	BG-1	EmR9	Vergleich
111	I-1	EmR1	Erfindung
112	I-1	EmR2	Erfindung
113	I-1	EmR3	Erfindung
114	I-1	EmR4	Erfindung
115	I-1	EmR5	Erfindung
116	I-1	EmR6	Vergleich
117	I-1	EmR7	Erfindung

Schichtaufbau	Schicht 6		
	Bg-Kuppler	Rotempfindliche Emulsion	
118	I-1	EmR8	Erfindung
119	I-1	EmR9	Erfindung

Die Ergebnisse der nachfolgend beschriebenen Untersuchungen an diesen Schichtaufbauten sind in Tabelle 2 zusammengefasst.

5 Weiß-Belichtung

Zur Ermittlung der fotografischen Eigenschaften nach Analogbelichtung wurden die Proben hinter einem graduierten Graukeil mit einer Dichteabstufung von 0,1 / Stufe 40 ms mit einer konstanten Lichtmenge einer Halogenlampe belichtet.

10

Selektive Belichtung

Zur Ermittlung der Farbwiedergabe Blaugrün wurden Proben des Materials hinter einem Graukeil durch einen Rotfilter mit einer Belichtungszeit von 40 ms belichtet

15

Chemische Verarbeitung

Alle Proben wurden wie folgt verarbeitet.

- 20 a) Farbentwickler 45 s 35°C
- | | |
|------------------------------------|--------|
| Triethanolamin | 9,0 g |
| N,N-Diethylhydroxylamin | 4,0 g |
| Diethylenglykol | 0,05 g |
| 3-Methyl-4-amino-N-ethyl-N-methan- | |
| 25 sulfonamidoethyl-anilin-sulfat | 5,0 g |
| Kaliumsulfid | 0,2 g |
| Triethylenglykol | 0,05 g |

	Kaliumcarbonat	22 g
	Kaliumhydroxid	0,4 g
	Ethylendiamintetraessigsäure-di-Na-Salz	2,2 g
	Kaliumchlorid	2,5 g
5	1,2-Dihydroxybenzol-3,4,6-trisulfonsäure-trinatriumsalz	0,3 g
	auffüllen mit Wasser auf 1 000 ml; pH 10,0	

b) Bleichfixierbad 45 s 35°C

10	Ammoniumthiosulfat	75 g
	Natriumhydrogensulfit	13,5 g
	Ammoniumacetat	2,0 g
	Ethylendiamintetraessigsäure (Eisen-Ammonium-Salz)	57 g
15	Ammoniak 25 %ig	9,5 g
	auffüllen mit Essig auf 1 000 ml; pH 5,5	

c) Wässern 2 min 33°Cd) Trocknen

20 Die Ergebnisse der Analogbelichtung sind in Form der folgenden Parameter dargestellt:

Gamma-Wert G1: Schwergradation: ist die Steigung der Sekante zwischen dem Empfindlichkeitspunkt mit der Dichte $D = D_{\min} + 0,10$ und dem Kurvenpunkt mit der Dichte $D = D_{\min} + 0,85$.

Gamma-Wert G2: Mittelgradation: ist die Steigung der Sekante zwischen dem Empfindlichkeitspunkt mit der Dichte $D = D_{\min} + 0,85$ und dem Kurvenpunkt mit der Dichte $D = D_{\min} + 1,60$.

$\Delta G1$: Schwellengradation nach 4 Wochen Lagerung bei 37°C
abzüglich Schwellengradation nach 1 Tag

5 $\Delta G2$: Schultergradation nach 4 Wochen Lagerung bei 37°C
abzüglich Schultergradation nach 1 Tag

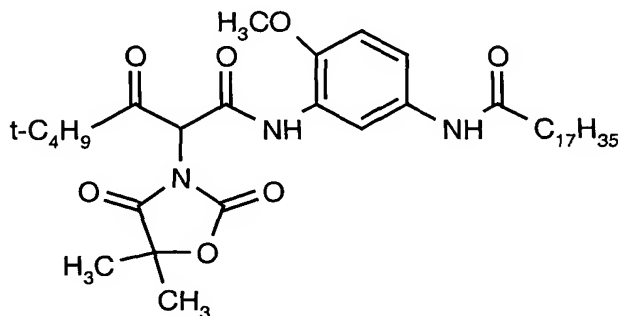
Latentbildverhalten

10 Die unverarbeiteten Proben aus dem Schichtaufbau werden in einem Sensitometer
analog belichtet. Nach 5 sec und nach 5 min werden die belichteten Proben in dem
vorher genannten Prozess verarbeitet. Anschließend werden die Blaugrün-
Farbdichten eines Graufelds mit einer Dichte von ca. 0,5 gemessen. Die
Dichteänderung in Abhängigkeit von der Verweilzeit zwischen Belichtung und
Verarbeitung entspricht dem Latentbildverhalten des Materials.

15

In Beispiel 101 bis 119 werden folgende Verbindungen verwendet:

GB-1



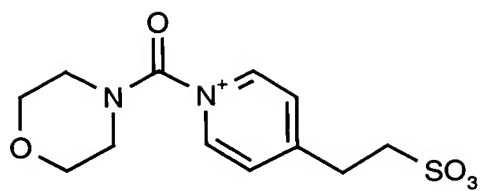
20



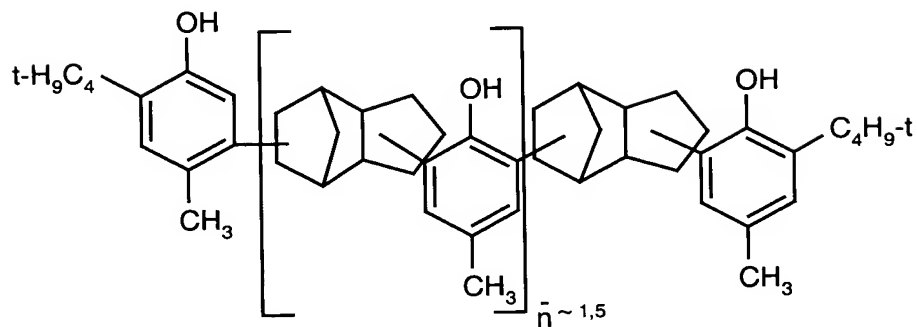
5



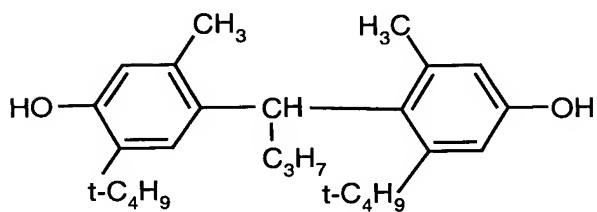
H-1



ST-1

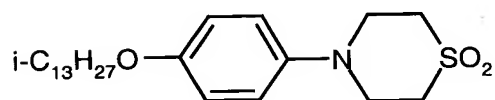


ST-2

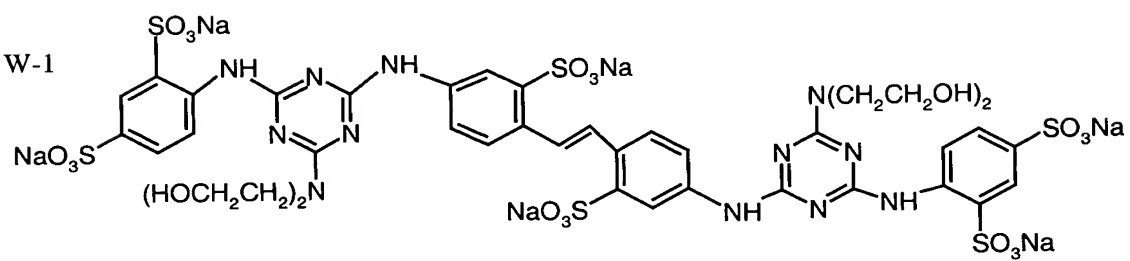


5

ST-3



W-1



10

Tabelle 2

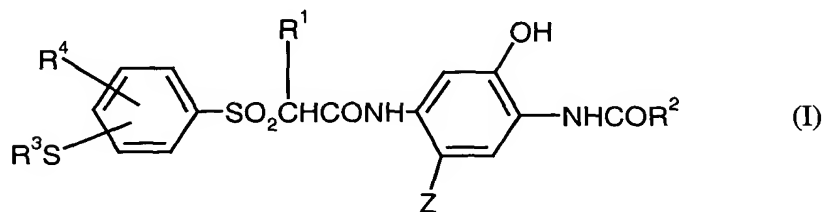
Schicht- aufbau	Bg- Kuppler	Rot- empfindliche Emulsion	Stabilität nach 4Wo/37°C- Lagerung		Dichte- Änderung nach LB-Zeit	
			$\Delta G1$	$\Delta G2$		
101	BG-1	EmR1	-0,08	-0,16	+0,05	Vergleich
102	BG-1	EmR2	-0,06	-0,09	-0,07	Vergleich
103	BG-1	EmR3	-0,04	-0,09	-0,10	Vergleich
104	BG-1	EmR4	-0,07	-0,12	+0,08	Vergleich
105	BG-1	EmR5	-0,06	-0,13	+0,09	Vergleich
106	BG-1	EmR6	-0,15	-0,22	+0,01	Vergleich
107	BG-1	EmR7	-0,07	-0,17	+0,06	Vergleich
108	BG-1	EmR8	-0,08	-0,13	+0,08	Vergleich
109	BG-1	EmR9	-0,10	-0,15	+0,08	Vergleich
111	I-1	EmR1	-0,03	-0,12	-0,02	Erfindung
112	I-1	EmR2	-0,03	-0,08	+0,02	Erfindung
113	I-1	EmR3	-0,02	-0,09	+0,04	Erfindung
114	I-1	EmR4	-0,04	-0,11	+0,02	Erfindung
115	I-1	EmR5	-0,05	-0,10	+0,04	Erfindung
116	I-1	EmR6	-0,16	-0,21	-0,01	Vergleich
117	I-1	EmR7	-0,06	-0,14	+0,00	Erfindung
118	I-1	EmR8	-0,07	-0,11	+0,02	Erfindung
119	I-1	EmR9	-0,08	-0,13	-0,01	Erfindung

Aus den Ergebnissen geht klar hervor, dass durch Zugabe von Verbindungen der Formel (II) die Lagerstabilität, in Tabelle 2 an $\Delta G1$ und $\Delta G2$ gezeigt, deutlich verbessert werden kann, dies jedoch üblicherweise eine schlechte Latentbildstabilität bewirkt.

Nur mit den Kupplern der Struktur (I) wird eine sehr gute Lagerstabilität und gleichzeitig eine hervorragende Latentbildstabilität erzielt.

Patentansprüche

1. Farbfotografisches Silberhalogenidmaterial mit einem Träger, wenigstens einer rotempfindlichen, wenigstens einen Blaugrünkuppler enthaltenden, wenigstens einer grünempfindlichen, wenigstens einen Purpurkuppler enthaltenden und wenigstens einer blauempfindlichen, wenigstens einen Gelbkuppler enthaltenden Silberhalogenidemulsionsschicht, dadurch gekennzeichnet, dass die Silberhalogenidkristalle der rotempfindlichen Schicht einen Chloridanteil von wenigstens 95 mol-% aufweisen, der Blaugrünkuppler der Formel



entspricht, worin

R¹ ein Wasserstoffatom oder eine Alkylgruppe,

R² eine Alkyl-, Aryl- oder Hetarylgruppe,

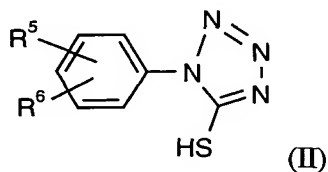
R³ eine Alkyl- oder Arylgruppe,

R⁴ eine Alkyl-, Alkenyl-, Alkoxy-, Aryloxy-, Acyloxy-, Acylamino-, Sulfonyloxy-, Sulfamoylamino-, Sulfonamido-, Ureido-, Hydroxycarbonyl-, Hydroxycarbonylamino-, Carbamoyl-, Alkylthio-, Arylthio-, Alkylamino- oder Arylamino- oder ein Wasserstoffatom und

Z ein Wasserstoffatom oder eine unter den Bedingungen der chromogenen Entwicklung abspaltbare Gruppe bedeuten und

die rotempfindliche Schicht wenigstens eine Verbindung der Formel

5



enthält, worin

10

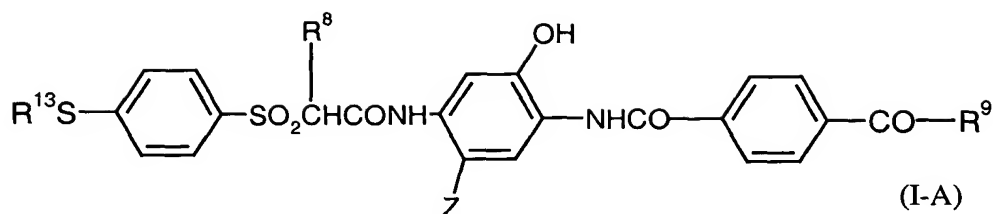
R^5 H, CH_3 oder OCH_3 ,

R^6 H, OH, CH_3 , OCH_3 , $NHCO-R^7$, $COOR^7$, SO_2NH_2 , $NHCONH_2$ oder $NHCONH-CH_3$ und

15

R^7 C_1 - C_4 -Alkyl bedeuten.

2. Kopiermaterial nach einem der Ansprüche 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass der Blaugrünkuppler der Formel



entspricht, worin

5 R^8 ein Wasserstoffatom oder eine Alkylgruppe,

R^9 OR^{10} oder $NR^{11}R^{12}$,

10 R^{10} eine unsubstituierte oder substituierte Alkylgruppe mit 1 bis 6 C-Atomen,

R^{11} eine unsubstituierte oder substituierte Alkylgruppe mit 1 bis 6 C-Atomen,

15 R^{12} ein Wasserstoffatom oder eine unsubstituierte oder substituierte Alkylgruppe mit 1 bis 6 C-Atomen,

R^{13} eine unsubstituierte oder substituierte Alkylgruppe und

20 Z ein Wasserstoffatom oder eine unter den Bedingungen der chromogenen Entwicklung abspaltbare Gruppe bedeuten,

wobei die Gesamtzahl der C-Atome der Alkylgruppen R^{10} bis R^{13} in einem Kupplermolekül 8 bis 18 beträgt.

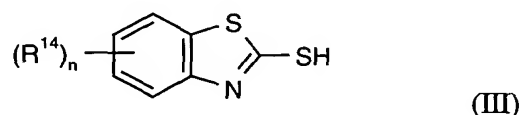
25

3. Farbfotografisches Silberhalogenidmaterial nach einem der Ansprüche 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass die Menge der Verbindung (II) 50 mg bis 5000 mg pro kg Ag beträgt.

4. Farbfotografisches Silberhalogenidmaterial nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, dass die Menge der Verbindung (II) 200 mg bis 2000 mg pro kg Ag beträgt.

5

5. Farbfotografisches Silberhalogenidmaterial nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass die rotempfindliche Schicht wenigstens eine Verbindung der Formel



10

enthält, worin

R^{14} einen Substituenten und

15

n eine Zahl 1, 2 oder 3 bedeuten.

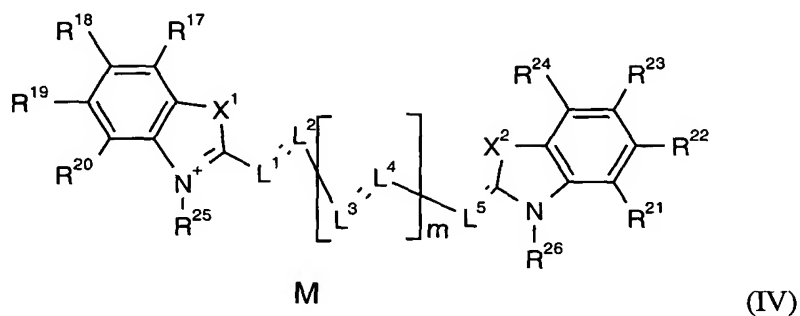
6. Farbfotografisches Silberhalogenidmaterial nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, dass die Menge der Verbindung (III) 100 mg bis 5000 mg pro kg Ag beträgt.

20

7. Farbfotografisches Silberhalogenidmaterial nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, dass die Menge der Verbindung (III) 500 mg bis 3000 mg pro kg Ag beträgt.

25

8. Farbfotografisches Silberhalogenidmaterial nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass die rotempfindliche Schicht eine Verbindung der Formel



enthält, worin

R^{17} bis R^{24} H, Alkyl, Alkoxy, Halogen, Aryl, CN, 2- oder 3-Thienyl, N-Pyrrolyl, N-Indolyl, Benzthienyl, CF_3 , 2- oder 3-Furanyl oder

10 R^{18} und R^{19} bzw. R^{19} und R^{20} bzw. R^{21} und R^{22} bzw. R^{22} und R^{22} die restlichen Glieder eines carbocyclisches Ringsystem,

X^1 und X^2 O, S, Se oder N- R^{27} ,

15 R^{25} und R^{26} gegebenenfalls substituiertes Alkyl oder R^{25} zusammen mit L^1 bzw. R^{26} zusammen mit L^5 die restlichen Glieder eines 5- bis 7-gliedrigen gesättigten oder ungesättigten Ringes,

L^1 bis L^5 gegebenenfalls substituierte Methingruppen oder L^2 , L^3 und L^4 zusammen die Glieder eines 5- bis 7-gliedrigen Ringes,

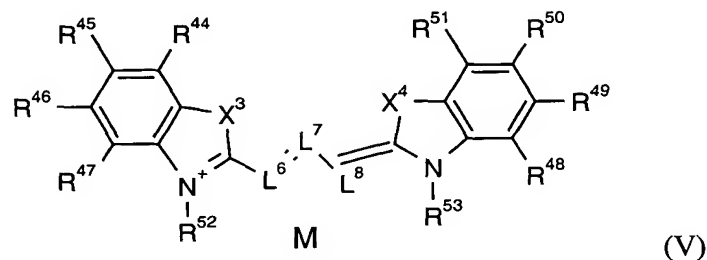
m 0 oder 1,

R^{27} C_1 - C_4 -Alkyl und

M ein für den Ladungsausgleich gegebenenfalls notwendiges Gegenion
bedeuten, wobei X^1 und X^2 unabhängig voneinander S oder Se
bedeuten, wenn m gleich 0 ist.

5 9. Farbfotografisches Silberhalogenidmaterial nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, dass die Verbindung (IV) in einer Menge von $5\mu\text{mol}$ bis $250\mu\text{mol}$ pro Mol Silberhalogenid eingesetzt wurde.

10. Farbfotografisches Silberhalogenidmaterial nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, dass die rotempfindliche Schicht eine Verbindung der Formel



enthält, worin

15 R^{44} bis R^{51} H, Alkyl, Alkoxy, Halogen, Aryl, CN, 2- oder 3-Thienyl, N-Pyrrolyl, N-Indolyl, Benzthienyl, CF_3 , 2- oder 3-Furanyl oder

R^{45} und R^{46} bzw. R^{46} und R^{47} bzw. R^{48} und R^{49} bzw. R^{49} und R^{50} die restlichen Glieder eines carbocyclisches Ringsystems,

X^3 O, S, Se oder N-R^{54} ,

20 X^4 O oder N-R^{55} ,

R^{52} und R^{53} gegebenenfalls substituiertes Alkyl oder R^{52} zusammen mit L^6 bzw. R^{53} zusammen mit L^8 die restlichen Glieder eines 5- bis 7-gliedrigen gesättigten oder ungesättigten Ringes,

L^6 bis L^8 gegebenenfalls substituierte Methingruppen,

5 R^{54} und R^{55} C_1 - C_4 -Alkyl und

M ein für den Ladungsausgleich gegebenenfalls notwendiges Gegenion bedeuten.

10 11. Farbfotografisches Silberhalogenidmaterial nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, dass die Verbindung (IV) in einer Menge von $50\mu\text{mol}$ bis $200\mu\text{mol}$ pro Mol Silberhalogenid eingesetzt wird.

12. Farbfotografisches Material nach einem der Ansprüche 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, dass es sich um ein Colornegativ-Material handelt.

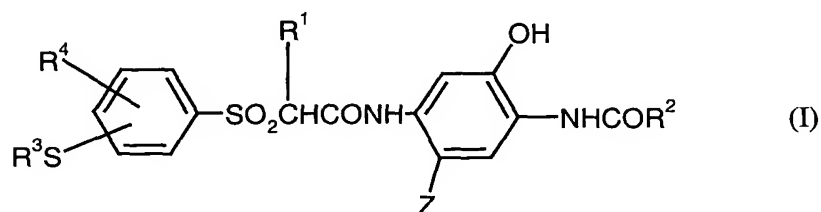
15 13. Verfahren zur Herstellung eines positiven Aufsichtsbildes von einem Farbnegativ, dadurch gekennzeichnet, dass ein farbfotografisches Material nach einem der Ansprüche 1 bis 12 verwendet wird.

20 14. Verfahren nach Anspruch 13, dadurch gekennzeichnet, dass die Belichtung mit einem scannend arbeitenden Kopiergerät durchgeführt wird.

25 15. Verfahren nach Anspruch 13, dadurch gekennzeichnet, dass die Belichtung mit einem analog arbeitenden Kopiergerät durchgeführt wird.

Farbfotografisches Silberhalogenidmaterial**Zusammenfassung**

Ein farbfotografisches Silberhalogenidmaterial mit einem Träger, wenigstens einer rotempfindlichen, wenigstens einen Blaugrünkuppler enthaltenden, wenigstens einer grünempfindlichen, wenigstens einen Purpurkuppler enthaltenden und wenigstens einer blauempfindlichen, wenigstens einen Gelbkuppler enthaltenden Silberhalogenidemulsionsschicht, dadurch gekennzeichnet, dass die Silberhalogenidkristalle der rotempfindlichen Schicht einen Chloridanteil von wenigstens 95 mol-% aufweisen, der Blaugrünkuppler der Formel



entspricht, worin

R¹ ein Wasserstoffatom oder eine Alkylgruppe,

R² eine Alkyl-, Aryl- oder Hetarylgruppe,

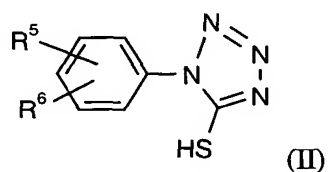
R³ eine Alkyl- oder Arylgruppe,

R⁴ eine Alkyl-, Alkenyl-, Alkoxy-, Aryloxy-, Acyloxy-, Acylamino-, Sulfonyloxy-, Sulfamoylamino-, Sulfonamido-, Ureido-, Hydroxycarbonyl-,

Hydroxycarbonylamino-, Carbamoyl-, Alkylthio-, Arylthio-, Alkylamino- oder Arylaminogruppe oder ein Wasserstoffatom und

Z ein Wasserstoffatom oder eine unter den Bedingungen der chromogenen Entwicklung abspaltbare Gruppe bedeuten und

die rotempfindliche Schicht wenigstens eine Verbindung der Formel



enthält, worin

R^5 H, CH_3 oder OCH_3 ,

R^6 H, OH, CH_3 , OCH_3 , $NHCO-R^7$, $COOR^7$, SO_2NH_2 , $NHCONH_2$ oder $NHCONH-CH_3$ und

R^7 C_1 - C_4 -Alkyl bedeuten,



zeichnet sich durch eine sehr gute Lagerstabilität bei gleichzeitig sehr guter Latentbildstabilität aus.